

## 应用研究

# 均质条件对辛烯基琥珀酸淀粉酯制备的水油乳化体系粒径的影响研究

王秋丽<sup>1,2</sup>, 曾 颢<sup>2</sup>, 王立丹<sup>1</sup>, 王瑞航<sup>1</sup>, 黄立新<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广州栋方生物科技股份有限公司, 广州 510600)

**摘要:**通过离心法、分光光度计法、电导率法证明了辛烯基琥珀酸淀粉酯具有良好的乳化性和乳化稳定性。以低黏度辛烯基琥珀酸淀粉酯为乳化剂, 以大豆油为乳化对象, 利用激光粒度仪和光学显微镜探讨了均质转速、均质温度、均质时间、均质 pH 对辛烯基琥珀酸淀粉酯制备的乳化体系粒径的影响。结果表明: 均质 pH 对乳化体系粒径具有显著的影响; 均质时间越长和均质转速越大, 乳化体系的粒径越小; 均质温度对乳化体系粒径影响较小。

**关键词:**辛烯基琥珀酸淀粉酯; 乳液; 均质条件; 粒径

中图分类号: TS202.3; TS236 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)03-0144-05

## Effect of homogeneous condition on particle size of emulsion system prepared by octenyl succinic anhydride modified starch

WANG Qiuli<sup>1,2</sup>, ZENG Sa<sup>2</sup>, WANG Lidan<sup>1</sup>, WANG Ruihang<sup>1</sup>, HUANG Lixin<sup>1</sup>

(1. School of Food Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Ridgepole Biological Technology Co., Ltd., Guangzhou 510600, China)

**Abstract:** Octenyl succinic anhydride modified starch (OSA starch) was proved to have good emulsibility and emulsion stability by centrifugation method, spectrophotometer method and conductivity method. Then the effects of homogeneous conditions (speed, temperature, time, pH) on the particle size of emulsion system prepared by OSA starch were investigated by Malvin 2000 particle analyzer and optical microscope, taking low viscosity OSA starch as emulsifier, and soybean oil as emulsion object. The results showed that homogeneous pH had a significant effect on the particle size of the emulsion system. With the homogeneous time prolonging and homogeneous speed increasing, the particle size of the emulsion system was small. In addition, homogeneous temperature had little effect on the particle size of the emulsion.

**Key words:** OSA starch; emulsion; homogeneous condition; particle size

辛烯基琥珀酸淀粉酯(OA 淀粉)是重要的变性淀粉,一般以钠盐的形式存在<sup>[1]</sup>。最初由美国 Caldwell 等研制成功,1953 年申请了专利<sup>[2]</sup>。OA 淀粉具有的亲水亲油的乳化性质,得到了学者们较深入的研究,这些研究为 OA 淀粉的应用提供了重要依

据<sup>[3-5]</sup>。近年来,OA 淀粉作为乳化剂稳定乳液和作为壁材制备微胶囊的文献和产品已经越来越多<sup>[6-7]</sup>。根据乳液形成和稳定的机理,分散液滴的上浮或下降速度遵循斯托克斯公式,乳液粒径是反映乳液特性的一个重要参数<sup>[8]</sup>,乳液粒径可在一定程度上表征乳液的稳定性。乳液长期放置过程中会出现絮凝、聚结、分层、奥斯特瓦尔德熟化等现象,颗粒分散不均是导致奥斯特瓦尔德熟化现象发生的主要原因<sup>[9]</sup>。

本文首先用离心法、分光光度计法及电导率法对所选原料的乳化性和乳化稳定性进行考察,然后在此基础上,主要研究乳液制备过程中均质条件对粒径的影响。本文重点以粒径和半峰宽等作为评价

收稿日期:2017-08-01;修回日期:2017-12-25

基金项目:广州市花都区科技计划项目;华南理工大学优秀硕士研究生创新实践项目(2017SJ12);国家级大学生创新训练计划项目

作者简介:王秋丽(1991),女,硕士研究生,研究方向为淀粉衍生物(E-mail) wangqlfree@126.com。

通信作者:黄立新,副教授,博士(E-mail) felxhuang@163.com。

体系乳化效果的指标,研究了均质条件对 OSA 淀粉稳定的乳化体系的影响,为 OSA 淀粉作为乳化剂稳定的乳液的基础产品的开发应用提供一定的理论和实际参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

OSA 淀粉:实验室自制。大豆油:金龙鱼牌。盐酸,氢氧化钠,去离子水。

DDS-307A 电导率仪:上海精科仪器有限公司;EVOLUTION 260 B10 紫外可见分光光度计:Thermo 公司;飞鸽牌 Anke TDL-5-A 离心机:上海安亭科学仪器公司;BX51 光学显微镜:OLYMPUS 公司;T18 digital 均质分散机:IKA 公司;MS2000 激光粒度仪:马尔文仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 OSA 淀粉的乳化性和乳化稳定性测定

取 12 g OSA 淀粉,溶于 78 g 水中,搅拌均匀,水化 12 h,加入 10 g 大豆油,室温下,按 12 000 r/min 进行高速剪切 5 min,得到乳液。乳化性和乳化稳定性评价参照以下 3 种方法。

(1)离心法<sup>[10]</sup>:新鲜制备的乳液以 3 000 r/min 离心 20 min,记录离心管中乳化层高度以及液体总高度,乳化性(EA) = 离心管中乳化层高度/离心管中液体总高度 × 100%;制备好的乳液静置 48 h,3 000 r/min 离心 20 min,乳化稳定性(ESI) = 离心管中乳化层高度/离心管中液体总高度 × 100%。

(2)分光光度计法<sup>[11]</sup>:将制备好的乳液,从烧杯底部取乳液 50 μL,与质量分数 0.1% 的十二烷基磺酸钠(SDS)25 mL 混匀,以质量分数 0.1% SDS 溶液作空白对照,用紫外分光光度计测定乳液在 500 nm 处的初始吸光值( $A_0$ ),用  $A_0$  表示乳化性大小(EA);乳液的乳化稳定性(ESI) =  $A_0 \times \Delta t / \Delta A$ ,式中  $\Delta t = 20$  min,  $\Delta A$  为 20 min 后乳液的吸光值与  $A_0$  之差。

(3)电导率法<sup>[12]</sup>:乳液每隔 10 s 读取电导率,然后,以时间为横坐标,以  $(\sigma_i - \sigma_0) / \sigma_i$  为纵坐标( $\sigma_0$  为起始电导率, $\sigma_i$  为  $i$  时间的电导率)作图,斜率为乳化稳定参数,斜率越小,说明乳液的稳定性越好。

重复实验 3 次,取平均值。

#### 1.2.2 均质条件对制备的水油乳化体系粒径的影响

##### 1.2.2.1 均质转速的影响

取 12 g OSA 淀粉溶于 78 g 去离子水中,搅拌溶解,再加入 10 g 大豆油,在室温及自然 pH 下,分别按 8 000、12 000、16 000、20 000、24 000 r/min 的转

速均质 5 min,显微观察,测定粒径。

##### 1.2.2.2 均质时间的影响

取 12 g OSA 淀粉溶于 78 g 去离子水中,搅拌溶解,再加入 10 g 大豆油,在室温及自然 pH 下,以 20 000 r/min 对样品均质 1、3、5、7、9 min,显微观察,测定粒径。

##### 1.2.2.3 均质 pH 的影响

取 12 g OSA 淀粉溶于 78 g 去离子水中,搅拌溶解后,分别用盐酸和氢氧化钠调节 pH 至 4、5、6、7、8、9、10,加入 10 g 大豆油,在室温下,按 20 000 r/min 对样品均质 5 min,显微观察,测定粒径。

##### 1.2.2.4 均质温度的影响

取 12 g OSA 淀粉溶于 78 g 去离子水中,搅拌溶解后,加入 10 g 大豆油,在自然 pH 下,将各样品分别在 20、30、40、50、60、70 °C 下以 20 000 r/min 均质 5 min,显微观察,测定粒径。

#### 1.2.3 乳液粒径的测定

采用 MS2000 粒度仪进行测量,以体积粒度  $D[4,3]$  表示乳液平均粒径,半峰宽表示乳液的分布及其分散度。测定条件:样品折光率 1.46,水折光率 1.33,吸光值 0.001,循环水转速 2 200 r/min。

#### 1.2.4 显微观察

将制备好的乳液滴于载玻片上,盖上盖玻片,用光学显微镜观测乳液,放大倍数为 500。

## 2 结果与讨论

### 2.1 OSA 淀粉的乳化性和乳化稳定性(见表 1)

表 1 OSA 淀粉的乳化性和乳化稳定性

样品号	EA		ESI		电导率法
	离心法/%	分光光度计法( $A_0$ )	离心法/%	分光光度计法	
1	89.3	0.556	79.5	465	0.000 9
2	88.2	0.532	76.2	477	0.001 1
3	89.6	0.562	75.6	464	0.000 8
平均值	89.0	0.550	77.1	468.7	0.000 9

王玲等<sup>[10]</sup>通过离心法得出其所用几种淀粉样品乳化性为 50% 左右,而通过实验发现,本文所用 OSA 淀粉样品的乳化性高达 89.0%,乳化稳定性 77.1%。乳液的不稳定现象表现为乳液分为富油相和富水相两层,由于乳液在发生分层的整个过程中富油相含水量不断减少,导致电导率不断减小,作图所得的斜率越大。本文所用 OSA 淀粉通过电导率法测定的斜率为 0.000 9,较小,说明乳液稳定性相对较好。分光光度计测定乳化性和乳化稳定性的原理是,若原料具有较强的乳化能力,所得乳液粒径较小,外观为乳白色,组织结构细腻,通过分光光度计

测定,乳液具有较大的吸光值  $A_0$ ,同时,  $\Delta A$  越小,则  $ESI$  越大,证明所形成的乳液越稳定。本文所用 OSA 淀粉的初始吸光值为 0.550,  $ESI$  为 468.7,也进一步论证了 OSA 淀粉具有良好的乳化性和乳化稳定性,可以进行后续的乳化性研究及应用实验。

2.2 均质转速对乳液粒径的影响(见图1、表2、图2)

从图1、表2可见,随着均质转速的加快,剪切力越大,乳液在高速剪切作用下,被剪切成体积较小的微粒,所得乳液的平均粒径越来越小。同时,乳液粒径分布峰型越来越尖锐,即半峰宽越来越小,乳液粒度小且分散趋于均一。由图2的显微观察可以看出,均质转速达到 20 000 r/min 时,乳液分散相对均匀。继续增大均质转速至 24 000 r/min,乳液微粒大小均一。但实际上,并非均质转速越高,粒径越小,对体系的稳定性越有好处,如果均质转速过大,也会导致液滴表面积过大,表面能过高,也可能使分散好的乳液小颗粒又重新聚集,反而不利于乳液的稳定<sup>[13]</sup>。

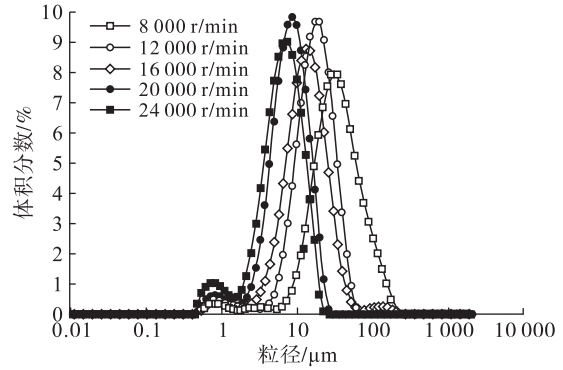


图1 不同均质转速所得乳液的粒径分布

表2 不同均质转速所得乳液的平均粒径和半峰宽

实验号	转速/(r/min)	$D[4,3]/\mu\text{m}$	半峰宽/ $\mu\text{m}$
1	8 000	46.1	64.3
2	12 000	20.5	26.0
3	16 000	17.9	19.7
4	20 000	9.5	13.0
5	24 000	7.7	11.8

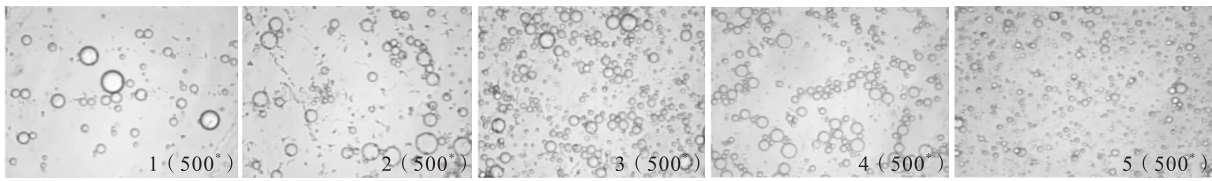


图2 不同均质转速所得乳液的显微观察图

2.3 均质时间对乳液粒径的影响(见图3、表3、图4)

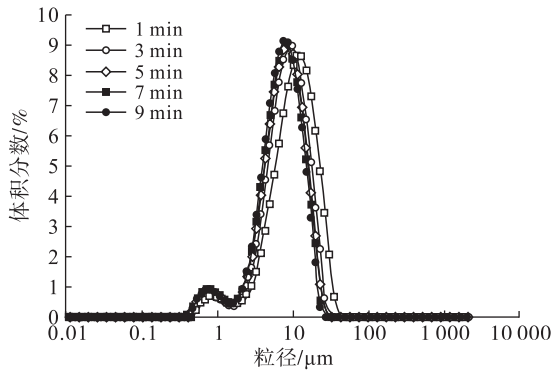


图3 不同均质时间所得乳液的粒径分布

从图3、表3可以看出,随着均质时间的延长,乳液的平均粒径越小,半峰宽也逐渐变小。均质时间 1 min 时,乳液的粒径较大,峰型较宽,分布较大。均质时间达到 7 min 时,所得乳液具有较小的平均粒径和分散度。结合显微观察图(图4)可见,剪切

得到的乳液较为细腻,具有较好的乳化效果。但是,为了得到稳定的乳液,均质时间并不是越长越好。OSA 淀粉具有假塑性流体的特性,具有剪切稀化的特点,实验用均质机为高速剪切型,随着均质时间的延长,可能会打破油脂微粒与淀粉酯和淀粉分子之间的作用力,使得乳液体系黏度下降,乳化稳定性降低。同时,考虑生产制备的经济性,选择均质时间不宜过长,5~7 min 较为合适。

表3 不同均质时间所得乳液的平均粒径和半峰宽

实验号	均质时间/min	$D[4,3]/\mu\text{m}$	半峰宽/ $\mu\text{m}$
1	1	12.8	17.2
2	3	10.0	13.0
3	5	9.1	13.6
4	7	8.7	11.3
5	9	8.5	11.3

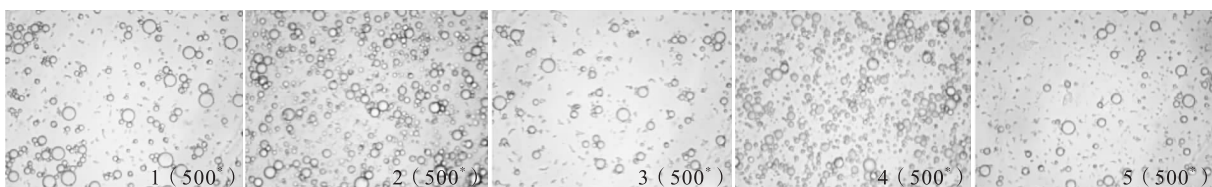


图4 不同均质时间所得乳液的显微观察图

## 2.4 均质 pH 对乳液粒径的影响(见图 5、表 4、图 6)

从图 5、表 4 可看出,当 pH 为 4~6 时,乳液粒径分布图形相似,峰型尖锐,分散度较好,粒子粒径主要集中在 10  $\mu\text{m}$  左右,这一结果与陈冬等<sup>[14]</sup>发现超声姜油乳液在 pH 为 3~6 时其粒径分布图形基本相似。pH 7 为乳液粒径变化的临界点,乳液粒径分布图出现 2 个峰值,此时 10  $\mu\text{m}$  处的峰型尖锐,证明大多数颗粒的粒径仍处于 10  $\mu\text{m}$  左右,但在 100  $\mu\text{m}$  处出现 1 个矮而扁平的小峰,证明当 pH 为 7 时,乳液中有少量的颗粒粒径在 100  $\mu\text{m}$  左右。当 pH 为 8~9 时,乳液粒径分布图依旧出现 2 个峰值,且 10  $\mu\text{m}$  处的峰趋于矮而平缓,半峰宽增大。100  $\mu\text{m}$  处的峰趋于高而尖锐,半峰宽减小。pH 为 10 时,乳液粒径分布图中 10  $\mu\text{m}$  处的峰基本消失,100  $\mu\text{m}$  处的峰高而尖锐。

综合上述粒径分布结果和图 6 的显微图片发现,pH 对乳液粒径的影响较为显著,乳液体系在偏酸性条件下乳化性能较好,随着 pH 的增高,乳液的平均粒径大幅上升,出现多个峰值,半峰宽急剧上升,分散度较差,乳液粒度分散不均,很快就出现了破乳现象。从理论上解释,pH 主要通过影响黏度和电解质的盐效应,进而影响乳液的粒径。当 pH 增大(大于 7.0 后),乳液体系在原本弱酸性的基础上

引入一定量的  $\text{Na}^+$  离子,由此产生的“盐”效应会压缩双电层,乳液的稳定性下降<sup>[15]</sup>,不稳定的乳液中,颗粒发生絮凝和聚结,产生大小不均一的颗粒,最终出现了较大的平均粒径和分散不均的实验观测结果。

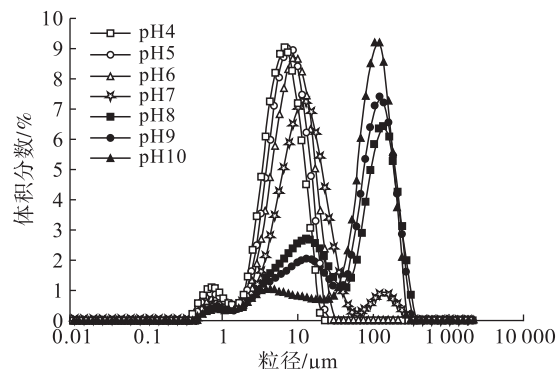


图 5 不同均质 pH 所得乳液的粒径分布

表 4 不同均质 pH 所得乳液的平均粒径和半峰宽

实验号	pH	$D[4,3]/\mu\text{m}$	半峰宽/ $\mu\text{m}$
1	4	7.2	9.9
2	5	8.4	11.3
3	6	9.9	13.0
4	7	23.2	15.6, 5.7
5	8	89.9	58.4, 12.3
6	9	94.4	62.5, 13.2
7	10	99.9	-, 12.9

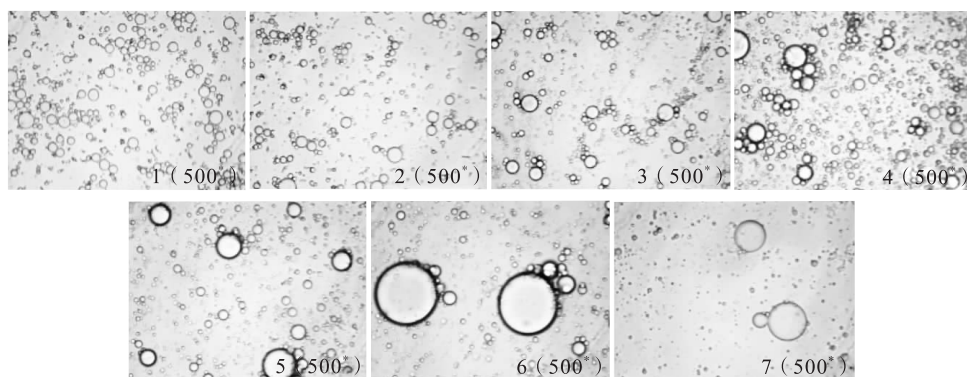


图 6 不同均质 pH 所得乳液的显微观察图

## 2.5 均质温度对乳液粒径的影响(见图 7、表 5、图 8)

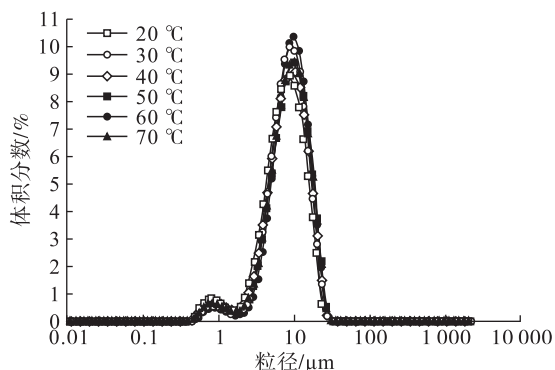


图 7 不同均质温度所得乳液的粒径分布

表 5 不同均质温度所得乳液的平均粒径和半峰宽

实验号	均质温度/ $^{\circ}\text{C}$	$D[4,3]/\mu\text{m}$	半峰宽/ $\mu\text{m}$
1	20	8.9	13.6
2	30	9.8	13.0
3	40	9.6	13.0
4	50	10.2	13.0
5	60	10.5	12.4
6	70	10.1	13.0

从图 7、表 5 可以看出,均质温度对乳液的粒径大小及其分散度影响相对较小。粒度分布曲线几乎重叠,平均粒径在 8~11  $\mu\text{m}$ ,半峰宽均在 13  $\mu\text{m}$  左

右。这主要是由温度对黏度和粒子的无规则运动双重因素决定的。在较低温度条件下,由于微粒不规则运动活性受到影响,而且淀粉酯也不易分散开来,形成空间位阻,进而影响到淀粉酯与油滴微粒的结合,由此形成的乳液粒径相对较大。同时,较低温度下,连续相黏度相对较大,一定程度上减少分散相的

聚结。相反,在较高温度条件下,微粒不规则运动活性加剧,淀粉酯在高温下充分伸展,使得内部基团与油脂充分接触,乳化效果较好,所得粒径较小。同时,作为连续相的淀粉溶液黏度降低,分散相聚结的可能增大。因此,从经济和节能的角度考虑,实验中采用室温即可达到较好的乳化效果。

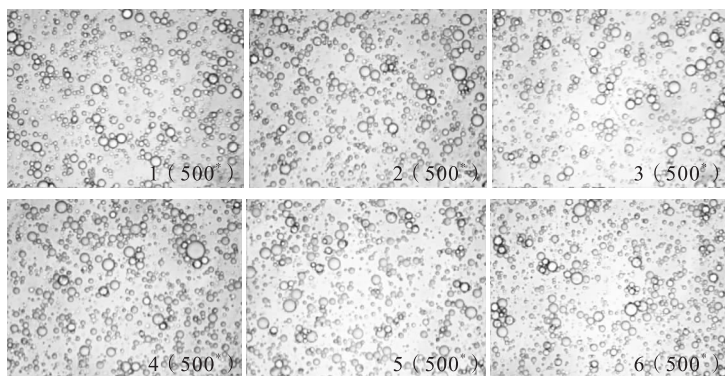


图8 不同均质温度所得乳液的显微观察图

### 3 结论

通过实验可以看出,OSA 淀粉具有良好的乳化性和乳化稳定性,以 OSA 淀粉为乳化剂,大豆油为乳化对象,可以形成粒径较小、分散度较好、质地均一的乳化体系。单因素实验结果表明,均质 pH 对乳化体系粒径具有显著的影响,酸性条件有助于制备出粒径较小、较稳定的乳液;均质时间越长和均质转速越大,乳化体系的粒径越小;均质温度对乳化体系粒径影响较小。

### 参考文献:

- [1] 刘莲芳. 中国食品添加剂的新品种、新进展[J]. 食品工业科技,1999,20(3):1-3.
- [2] CALDWELL C G, WURZBURG O B. Polysaccharide derivatives of substituted dicarboxylic acids: US 2661349[P]. 1953-12-01.
- [3] TESCH S, GERHARDS C, SCHUBERT H. Stabilization of emulsions by OSA starches[J]. J Food Eng,2002,54(2):167-174.
- [4] NILSSON L, BERGENSTHL B. Adsorption of hydrophobically modified starch at the oil/water interface during emulsification[J]. Langmuir,2006,22:8770-8776.
- [5] MATOS M, MAREFATI A, GUTIÉRREZ G, et al. Comparative emulsifying properties of octenyl succinic anhydride (OSA) - modified starch: granular form vs dissolved state [J]. Plos One,2016,11(8):e0160140.

- [6] 黄善军,李军杰,熊善柏,等. 基于喷雾干燥技术制备自乳化鱼油微胶囊的工艺优化[J]. 中国油脂,2017,42(9):94-99.
- [7] DOMIAN E, BRYNDA - KORYTOWSKA A, CENKIER J, et al. Selected properties of microencapsulated oil powders with commercial preparations of maize OSA starch and trehalose[J]. J Food Eng,2015(152):72-84.
- [8] SEIDMAHDI J, ELHAM A, YINGHE H, et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying [J]. Drying Technol,2008,26(7):816-835.
- [9] 卢锦丽. 食品级纯胶 O/W 乳液稳定性及流变特性研究 [D]. 杭州:浙江工商大学,2013.
- [10] 李桂华. 油料油脂检验与分析[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [11] 孙淑苗,薛冬桦,谭颖,等. 淀粉辛酸酯的制备及其乳化性能的研究[J]. 精细化工,2011,28(2):120-124.
- [12] 张燕萍,龚臣. 低粘度辛烯基琥珀酸淀粉酯作微胶囊壁材的研究[J]. 食品科学,2006,27(1):148-152.
- [13] 郑景霞,白春清,陆天洋,等. 鱼油纳米乳的制备及贮藏稳定性研究[J]. 中国油脂,2017,42(4):47-52.
- [14] 陈冬,张晓阳,刘尧政,等. 姜油纳米乳液超声波乳化制备工艺及其稳定性研究[J]. 农业机械学报,2016,47(6):250-258.
- [15] 吕晓娅,尹红,陈志荣. 辛烯基琥珀酸淀粉酯乳化性能的研究与乳化条件的影响[J]. 食品科技,2008(10):126-128.