

天然大豆分离蛋白稳定高内相乳液的制备及表征

金银霜

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 本研究以天然大豆分离蛋白(SPI)为原料, 探究了其稳定高内相乳液(HIPEs)的基本性质。对SPI的SDS-PAGE电泳、平均粒径、 ζ 电位进行表征与测定, 探讨了蛋白浓度对稳定HIPEs显微结构、油滴粒径及流变性质的影响。结果表明: 实验室制备SPI颗粒性质优良, 为天然低变性率SPI。新鲜制备的HIPEs呈凝胶状, 将其放置在室温下储藏6个月后仍保持稳定, 稳定性优于牛血清白蛋白(BSA)及酪蛋白酸钠(SC)稳定的HIPEs。显微结构图表明其内部存在紧密堆积的网络结构。蛋白浓度为1.0 wt%时, SPI稳定HIPEs的最高油相体积分数为0.87。油相体积分数为0.8时, SPI稳定HIPEs的最低蛋白浓度为0.6 wt%。流变性质表明HIPEs内部存在以弹性为主的凝胶网络结构, 随着蛋白浓度的增大, 油滴粒径逐渐减小且呈均匀分布, 粘弹性能逐渐增大。本研究对于开发新型高脂健康食品提供了新思路。

关键词: 大豆分离蛋白; 高内相乳液; 凝胶网络结构; 粘弹性能

文章编号: 1673-9078(2019)08-55-61

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.8.009

Fabrication and Characterization of High Internal Phase Emulsions Stabilized by Natural Soy Protein Isolates

JIN Yin-shuang

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

Abstract: In this study, natural soy protein isolate (SPI) was used as the raw material to explore the basic properties of SPI-stabilized high internal phase emulsions (HIPEs). Through SDS-PAGE, average particle size and zeta potential analyses of SPI, the effects of protein concentration on the microstructure, oil droplet size and rheological properties of stable HIPEs were examined. The results indicated that the SPI particles prepared in the laboratory were of high quality and belonged to those with low denaturation rates. The freshly prepared HIPEs were in the gel state, and remained stable after a 6-month storage at room temperature, with its stability better than those of bovine serum albumin (BSA)- and sodium caseinate (SC)-stabilized HIPEs. The micrographs revealed a tightly packed internal network structure. At a protein concentration of 1.0 wt%, the highest oil phase volume fraction of SPI-stabilized HIPEs was 0.87. At an oil phase volume fraction of 0.8, the minimum protein concentration of SPI-stabilized HIPEs was 0.6 wt%. The rheological analysis showed that there was an elasticity-dominated gel network structure inside HIPEs. With an increase of protein concentration, the particle size of oil droplets decreased and the viscoelasticity of HIPEs increased gradually with oil droplets evenly distributed. This study provides new ways to develop novel healthy foods high in fat.

Key words: soy protein isolate; high internal phase emulsions; gel-like network microstructure; viscoelasticity properties

大豆分离蛋白(SPI)是世界上产量最高的植物蛋白质之一, 含有九种人体必需氨基酸, 此外还含有异黄酮、维生素E、皂苷等对人体有益的功能性生理活性物质, 常被冠之为“豆中之王”的美誉^[1]。SPI具有优良的功能特性, 主要包括溶解性、乳化性、起泡性、凝胶性和聚集性等^[2], 被广泛应用于食品加工中, 改善食品的质构特性。SPI包括清蛋白和球蛋白, 根据大豆品种不同, 约占总蛋白含量的50%~90%。根据沉降系数, 又可分为15S、11S、7S和2S, 其中11S(球

蛋白)和7S(β -伴大豆球蛋白)占比较高^[3]。高内相乳液(HIPEs)定义为内相体积分超过0.74的乳液体系^[4]。由于内相体积分和黏度极高, 通常也称其为乳液凝胶, 广泛应用于化妆品、食品、催化剂载体、医药、生物反应器及组织工程领域^[4,5]。传统的HIPEs一般是由大量表面活性剂稳定的, 近年来固态胶体颗粒稳定的HIPEs被多次报道, 它更安全且用量少, 具有极大应用前景, 其内部油滴具有抗聚结稳定性, 形成粘弹性可调控的凝胶网络结构^[6], 对食品质量保持和质构调控均有一定作用。HIPEs体系固有的低水分含量可提高其抑菌稳定性^[7], 降低自身变质速率, 减少防腐剂用量, 从而延长食品的货架期。迄今为止,

收稿日期: 2018-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31471695)

作者简介: 金银霜(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学

一系列有机或无机颗粒已被报道可作为高效乳化剂稳定 HIPEs, 比如微凝胶^[8]、蛋白基颗粒^[9,10]、多糖基颗粒^[4,11,12]、改性二氧化硅颗粒^[13]、羟磷灰石^[14]、二氧化钛颗粒^[15]、各种合成高聚物^[16-18]等, 其中只有极少一部分是食品级颗粒或适用于食品生产的。

在过去的几十年间, 科研工作者对 SPI 开展了大量工作, 但关于其稳定 HIPEs 的研究鲜有报道。我们日常生活中的高浓度食品体系主要有蛋黄酱、冰淇淋、人造奶油等, 然而这些产品所使用的乳化剂多为蛋黄、酯类等, 长期食用对人体有害无益, 因此近年来零添加表面活性剂的可食性乳液技术研究方兴未艾。研究表明, SPI 具有丰富的营养成分, 良好的乳化性质^[8], 在此基础上, 我们探究其在高浓度食品体系中是否仍具有优越性。本文以天然 SPI 为原料, 用 SDS-PAGE 电泳、DSC 热分析、颗粒粒径、 ζ 电位表征颗粒性质, 通过乳液的外观、光学显微镜和动态震荡扫描, 探究 SPI 稳定 HIPEs 的性质以及蛋白浓度对 HIPEs 的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低温脱脂豆粕; 福临门一级大豆油, 购于广州华润万家; 盐酸、氢氧化钠等化学试剂均为分析纯; 酪蛋白酸钠 (SC)、牛血清白蛋白 (BSA) 购于上海晶纯生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

电泳槽, 北京六一仪器厂; 电泳仪, 美国 Bio-Rad 公司; Malvern Zetasizer Nano ZS 粒度仪, 英国 Malvern 公司; 高速分散器, 宁波新芝生物科技股份有限公司; 光学显微镜, 日本奥林巴斯公司; 哈克流变仪, 德国 Hakke 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 SPI 的制备

参考 Liu^[9]的方法制备 SPI, 并稍作修改。首先, 将低温脱脂豆粕与去离子水按 1:15 (*W/W*) 比例混匀, 用 2 M NaOH 将其 pH 调至 8.0, 低温搅拌 2 h (每隔 30 min 复调 pH 至 8.0), 将混合液于 8000 g 离心 30 min, 去除豆渣。然后用 2 M HCl 将收集的上清液 pH 调至 4.5, 于 6500 r/min 离心 20 min 后, 留取沉淀, 用去离子水复溶, 同时将溶液 pH 调至 7.0 直至沉淀完全溶解。最后将溶液置于 4 °C 冰箱, 用去离子水透析 48 h (每隔 12 h 换一次水), 冻干备用。

1.3.2 SPI 的还原型十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺

凝胶电泳 (SDS-PAGE) 分析

参考 Zhu^[19]的方法进行 SPI 的 SDS-PAGE, 并稍作修改。将 2.0 wt% SPI 使用样品缓冲液稀释至 0.1 wt%, 涡旋 10 s 后, 在 100 °C 下加热 5 min 后冷却, 于 10000 r/min 下离心 5 min 后, 立刻取上清液 10 μ L 加入样品槽 (浓缩胶为 5.0 wt%, 分离胶浓度为 12.0 wt%), 标准蛋白质 (Marker 分子量为 14.4~97.4 ku) 在 100 °C 下加热 5 min 冷却后直接上样。向电泳槽中倒入电泳缓冲液直至液面没过胶片, 通电开始电泳, 蓝色条带在浓缩胶内的电流设定为 50 mA, 进入分离胶后调至 80 mA, 待其下移至距分离胶底部 3~5 mm 处关闭电泳仪。最后, 使用染色液将取出的胶片染色 1 h, 用脱色液脱色 24 h, 期间更换两次脱色液。(电泳缓冲液的配制方法: 3.0 g 三异丙基乙磺酰、14.4 g 甘氨酸和 1.0 g 十二烷基磺酸钠加去离子水定容至 1000 mL。样品缓冲液的配制方法: 0.6 mL 1 mol/L Tris-HCl (pH=6.8)、1.0 mL 1.0% 溴酚蓝、5.0 mL 50% 甘油、2.0 mL 10% SDS、0.25 mL 2-ME 和 0.9 mL 去离子水。

1.3.3 蛋白粒径及 ζ 电位的测定

采用动态光散射技术 (DLS) 测定制备 SPI 的粒径分布及平均粒径。为避免多重光散射, 测试之前需用 0.05 mol/L PBS 将 SPI 溶液稀释至 0.1 wt%。为降低大颗粒杂质影响最终结果的可能, 将去离子水过膜 (0.22 μ m) 处理后, 测定 SPI 的平均粒径和 ζ 电位。

1.3.4 乳液的制备

准确称取一定量的 SPI、SC、BSA 溶于去离子水中 (含有 0.02 wt% 叠氮钠), 室温搅拌 2 h 至充分溶解, 并过夜水化。

13.4.1 不同油相体积分数 (ϕ) 下 SPI 稳定的乳液

将上述 SPI 溶液稀释至所需浓度 (1.0 wt%), 一次性加入大豆油 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.75、0.87、0.88, 用高速分散机将油水混合物于 5000 r/min 均质 2 min, 形成乳液, 4 °C 保存备用。

13.4.2 不同蛋白浓度 (*c*) 下 SPI 稳定的乳液

将上述 SPI 溶液分别稀释至 *c* 为 0.4、0.6、1.0、1.5、2.0 wt%, 固定 ϕ 为 0.8, 用高速分散机将油水混合物于 5000 r/min 均质 2 min, 形成乳液, 4 °C 保存备用。

13.4.3 不同蛋白颗粒稳定的乳液

将上述 SPI、SC、BSA 溶液分别稀释至 *c* 为 0.6 wt%, 固定 ϕ 为 0.8, 用高速分散机将油水混合物于 5000 r/min 均质 2 min, 形成乳液。

1.3.5 乳液的流变性能

乳液的粘弹性用哈克流变仪 (德国) 表征。将样

品置于平行板(直径为 27.83 mm)之间,间隙设为 1 mm,抹去过多的样品,在样品裸露的边缘涂上一层薄薄的硅油以防止水分蒸发。扫描频率范围设定为 0.1~10 Hz,应变 γ 固定为 0.5%,确保所有的测量在线性粘弹性区域,并记录样品的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'')。

1.3.6 数据统计分析

在相同实验条件下,所有数据均至少重复测量三次,使用 origin 软件的 Turkey 检验方法计算误差。

2 结果与讨论

2.1 SPI 的 SDS-PAGE 分析

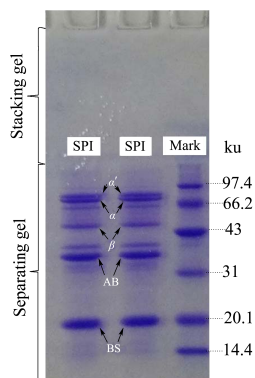


图1 SPI 的 SDS-PAGE 凝胶电泳

Fig.1 SDS-PAGE profile of SPI

以还原型十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (SDS-PAGE) 鉴定实验室制备 SPI 的主要成分及其纯度。SPI 所含 7S 球蛋白中 α' 、 α 和 β 亚基的分子量分别为 72 ku、68 ku 和 52 ku, 11S 球蛋白中 AS 和 BS 亚基的分子量分别为 35 ku、20 ku^[3]。电泳图 1 显示出了 7 S 球蛋白、11 S 球蛋白的特征条带以及部分蛋白或亚基的大分子聚集体,这与 Shen 和 Wu 的报道结果相符^[20,21]。结果证实,实验室制备 SPI 纯度较高。

2.2 SPI 的粒径、 ζ 电位

为进一步确定实验室制备 SPI 的颗粒性质,将其分散液稀释到 0.1 wt% 测定平均粒径和 ζ 电位。结果表明: SPI 分散液中粒径呈单峰分布,分布范围较窄(约 4~20 nm),具有良好均一性。SPI 的平均粒径为 57.27 nm,和文献中^[22,23]报道的 50~70 nm 基本一致。 ζ 电位是带电粒子双电层产生的电势,用以反映纳米级颗粒表面带电性质^[24]。SPI 的 ζ 电位为 -43.7 mV,略高于 Malhotra^[25]报道的 -50 mV,这可能是由于制备方法及原料产地不同所致。以上数据再次证实实验室制备 SPI 为低变性蛋白。作为纳米级颗粒, SPI 粒径分布均匀,表面带有大量负电荷,这在一定程度上抑制了颗

粒间聚集行为。SPI 良好的颗粒性质为其乳化功能的实现-稳定 HIPEs 提供了基础。

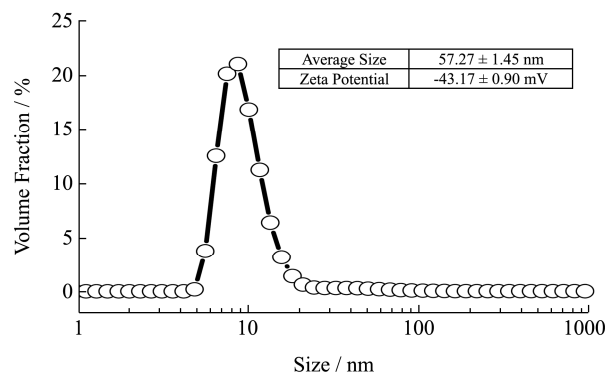


图2 SPI 的粒径分布图

Fig.2 Typical particle size distribution profiles of SPI

2.3 不同蛋白颗粒稳定的 HIPEs

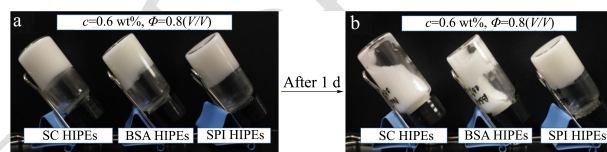


图3 SC、BSA 与 SPI 稳定 HIPEs 外观

Fig.3 HIPEs stabilized by SC BSA and SPI

注: a: 新鲜制备; b: 室温直立放置 1 d 后。

图 3 为在 $c=0.6$ wt%, $\phi=0.8$ 时,三种蛋白稳定 HIPEs 新鲜制备和放置 1 d 后的外观。选择常见且具有代表性的 SC、BSA 为对比蛋白,探究 SPI 稳定 HIPEs 的优越性。结果显示,新鲜制备的 HIPEs 均表现出良好的稳定性。在室温下放置 1 d 后,SC 及 BSA 稳定的 HIPEs 倾斜放置均开始流动,而 SPI 稳定的 HIPEs 仍保持稳定,储藏稳定性弱于 SPI 稳定的 HIPEs,这可能是由于 SC 及 BSA 稳定的 HIPEs 结构强度低,流动性较强,这在 Tatiana^[26]的研究中也有体现。因此本实验所使用 SPI 稳定 HIPEs 具有结构强度高,储藏稳定性好的优越性。

2.4 不同油相体积分数下 SPI 稳定乳液的外观和微观结构

图 4a 为 SPI 稳定系列乳液的外观图, $c=1.0$ wt%, $\phi=0.1-0.88$ 。可以看出, $\phi \leq 0.7$ 时,乳液迅速发生相分离形成两层:脂肪上浮层(上层)和水相层(下层)。脂肪上浮层厚度随着 ϕ 的增加而增加(直至 $\phi=0.75$)。当 $0.75 \leq \phi \leq 0.87$ 时, SPI 构建了稳定的 HIPEs,呈倒置不流动的凝胶状,这种外观也体现在壳聚糖或纤维素纳米晶^[4,11,12]、微凝胶^[8]、疏水改性后的二氧化硅粒子^[27]、蛋白基颗粒^[10]及蛋白-多糖、蛋白-果胶复合物^[28,29]

稳定的 HIPEs 中。 $\phi=0.88$ 时, SPI 将无法稳定 HIPEs, 发生相分离, 表明此时 SPI 颗粒数量及连续相体积不足以稳定乳液所产生界面面积, 这在 Zhang^[30]和 Li^[8]的研究中也有体现。

图 4b、c 为脂肪上浮型乳液和 HIPEs 的光学显微

结构图, 不难发现, 乳液内部油滴尺寸分布广泛(从几微米到几十微米), 这可能是因为实验采用的均质方式能量输入较低, 难以形成内部结构高度均一, 油滴粒径小的乳液^[31]。

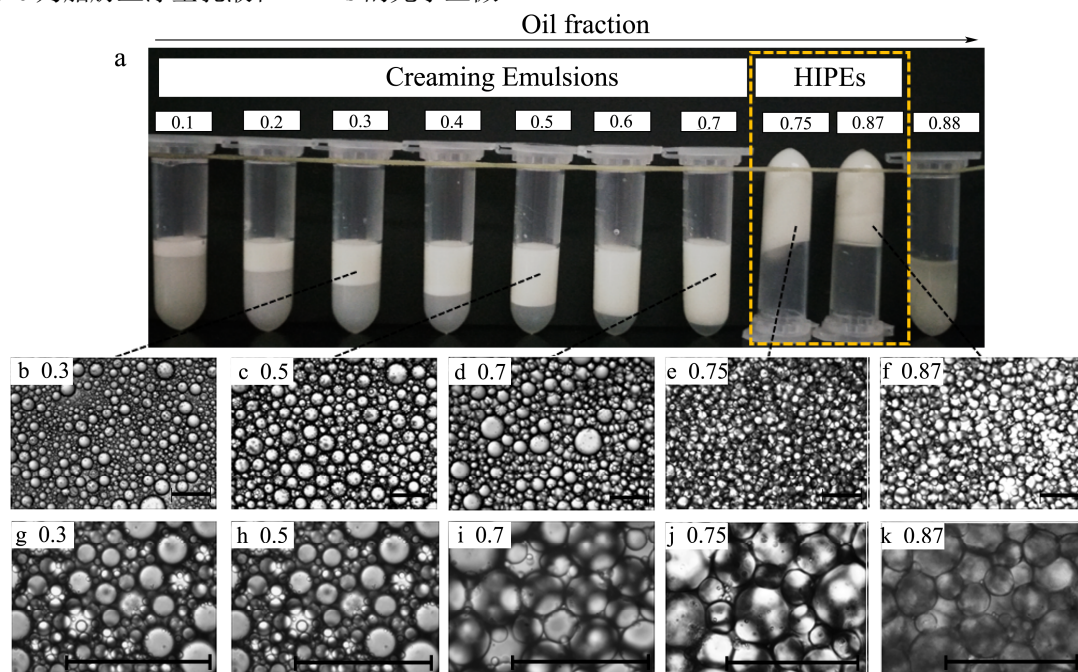


图 4 SPI 稳定系列油相体积分数的 HIPEs 及相应显微结构图

Fig.4 HIPEs stabilized by SPI at series ϕ and corresponding microstructures

注: a 为 SPI 稳定乳液的外观(室温放置 12 h 后拍摄, $c=1.0$ wt%, $\phi=0.1\sim0.88$); b~f、g~k 为 SPI 稳定的脂肪上浮乳液或凝胶样乳液的光学显微结构图, ϕ 分别为 0.3、0.5、0.7、0.85、0.87。图中比例尺长度代表 100 μm 。

随着 ϕ 增加 ($\phi\leq0.75$), 油滴上包裹的蛋白膜由厚变薄, 这是由于在 ϕ 较低时, 乳液中有大量的 SPI 颗粒可以用于稳定油滴, 在界面上覆盖多层颗粒。同时, 显微结构图显示油滴粒径以肉眼可见的速度增大, 这和 Liu^[9]所观察到的现象一致, 可能是由于 SPI 浓度不足以稳定新产生的界面面积。当 $0.75\leq\phi\leq0.87$ 时, 乳液中油滴均处于紧密接触的状态, 彼此间相互联系, 类似于凝胶网络结构, 这和文献中报道的一致^[4,7,8], 当 ϕ 超过随机排列极限时, 油滴将被固定在网络结构中不能再发生相对移动, 这也是 HIPEs 呈类固体-凝胶状外观的原因^[32]。

2.5 不同 SPI 浓度下稳定 HIPEs 的外观和微观结构

图 5 为当 $\phi=0.8$, $c=0.4$ 、0.6、1.0、1.5、2.0 wt% 时, SPI 稳定 HIPEs 的外观和微观结构图。 ϕ 固定时, HIPEs 的性质极大地取决于连续相中 SPI 的颗粒浓度。 $c\leq0.4$ wt% 时, 由于连续相颗粒不足, 无法形成稳定的 HIPEs。 $c=0.5$ wt% 时, 形成的 HIPEs 流动性较强, 这

可能是由于 SPI 颗粒刚刚可以稳定油滴产生的高界面面积, 处于临界浓度, 内部网络结构强度弱, 宏观上表现为流动型 HIPEs。传统的 HIPEs 一般需要 10~50 wt% 的表面活性剂^[33,34]稳定, 而我们发现, 当 SPI 的 $c\geq0.6$ wt% 时, 即可形成凝胶样 HIPEs, 外观呈乳白色, 滴入水中可分散均匀, 是典型的水包油型 (O/W) 乳液。它具有较强的脂肪上浮稳定性, 室温储藏 6 个月后仍保持稳定。

通过显微结构图 5c、d, 可以观察到大量油滴处于高度紧密堆积、相互联系的状态。随着 c 逐渐增大 (0.6→2.0 wt%), HIPEs 的油滴粒径逐渐减小, 并趋向于均匀分布, 这在 Tan^[35]的研究中也有体现, 是由于增加颗粒浓度为乳化提供了更多稳定剂, 可稳定的界面面积更大。这在实际应用很重要, 因为油滴大小及包埋脂溶性物质负载率可通过变化蛋白浓度进行调节^[35]。 ϕ 如此高但油滴并未发生大范围凝聚, 可能是因为油滴界面覆盖的颗粒与连续相中未吸附至界面的颗粒发生相互作用, 把油滴嵌入三维网络中, 形成空间壁垒阻止油滴凝聚^[36,37]。

另外, 当蛋白浓度较低时, 颗粒不足以稳定高速

剪切所形成的高界面面积,油滴逐渐发生融合形成相对较大的体积,直至蛋白颗粒可以稳定为止。此时油滴体积较大,覆盖在其表面的蛋白颗粒较少难以发生絮凝,油滴易于发生融合,凝胶网络结构较弱。蛋白

浓度较高时,颗粒足以稳定高速剪切所形成的油滴界面,在油滴表面形成致密的多层蛋白颗粒,颗粒表面所带负电荷使其在引力和斥力间保持平衡,减慢了油滴凝聚的速率。

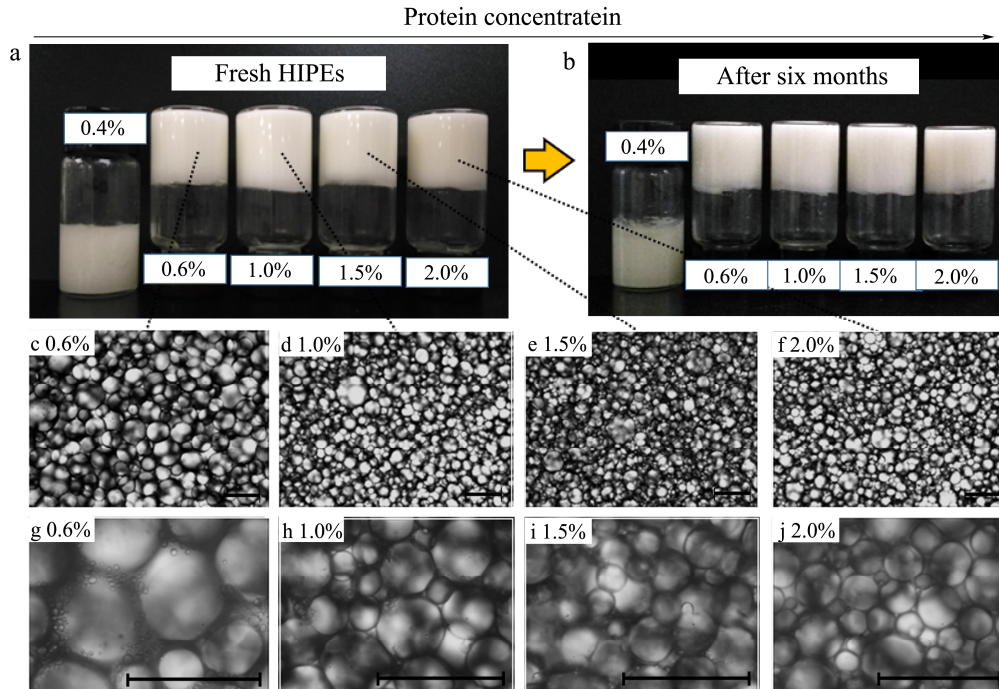


图5 系列 SPI 浓度稳定的 HIPEs 及相应显微结构图

Fig.5 HIPEs stabilized by SPI at series *c* and corresponding microstructures

注: a、b 为新鲜制备和储藏 6 个月后 SPI 稳定 HIPEs 的外观 ($\phi=0.8$, *c* 分别为 0.4、0.6、1.0、1.5、2.0 wt%); c~f、d~j 为新鲜制备乳液的光学显微结构图, *c* 分别为 0.6、1.0、1.5、2.0 wt%。比例尺代表的长度为 100 μm 。

2.6 不同蛋白浓度下 SPI 稳定 HIPEs 的粘弹性

能

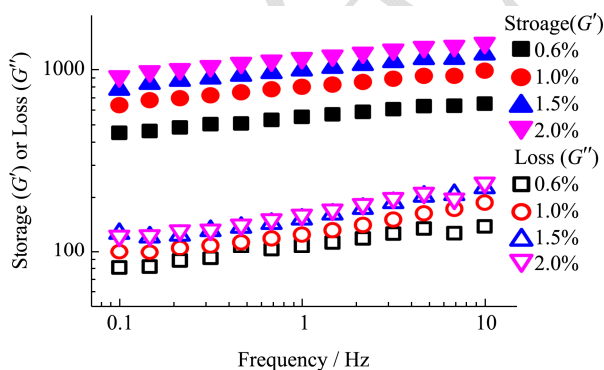


图 6 HIPEs 的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的频率依赖图

Fig.6 Representative frequency dependence profiles of storage (G' : filled) or loss (G'' : open) moduli for the corresponding HIPEs

注: 所有频率扫描实验都在粘弹性范围内 (应变 γ 为 0.5%)。

流变学测试为认识乳液的复杂结构提供了途径,

它常常在食品开发领域作为一种指标进行评估^[30]。为了确定 SPI 浓度对 HIPEs 网络结构强度的影响,通过动态震荡扫描表征其流变学特性。

如图 6 所示,在测试频率范围内 (0.1~10 Hz),所有 HIPEs 的储能模量 (G') 远远大于损耗模量 (G''),说明它是以弹性为主导的凝胶网络结构。一方面,与传统的表面活性剂稳定的 HIPEs 呈现的塑性流动不同, Dimitrova 的研究揭示,刚性蛋白稳定的 HIPEs 往往具有高粘弹性的特征^[26]。另一方面,在所有的蛋白浓度下形成的 HIPEs 内部油滴均排列紧凑 (图 5c、5d),这是 HIPEs 的普遍特性^[6,10,11], Aken^[38]认为不同油滴上吸附的蛋白膜之间可能发生物理交联 (比如疏水相互作用、氢键) 和化学交联 (比如二硫键) 作用。这两方面因素促使 HIPEs 形成以弹性为主的凝胶网络结构。 G' 和 G'' 随着震荡频率的增加呈略微上升的趋势,这在 Liu^[39]所研究的低温冷致大豆蛋白凝胶样乳液中也有体现,这表明凝胶网络结构与热诱导蛋白凝胶类似,是由非共价物理交联所致^[40]。

在特定测试频率范围内, HIPEs 的 G' 和 G'' 随 *c* 增加 (0.6→2.0 wt%) 而增大 (图 6),表明凝胶网络

结构强度增大。这可能是两方面因素所致,一方面,SPI 分散液中可能存在部分颗粒聚集体, c 增加使颗粒聚集体随之增多。研究表明,水相中颗粒的弱聚集作用可以提高乳液稳定性,对此可能的解释是:由于聚集体比单个颗粒的相对惯性大,使其在高速分散时更容易吸附至油水界面^[39,41],界面膜厚度增大,粘弹性增强。另一方面,HIPEs 的显微结构图表明(图 5),随着蛋白浓度的增加,油滴粒径逐渐减小且呈均一化。小油滴数目增加,使网络结构更加致密,易于界面蛋白颗粒间发生物理交联,增强网络结构强度。这与明胶颗粒^[6]、麦醇溶蛋白^[10]等稳定的 O/W HIPEs 中观察到的现象一致。

3 结论

本实验以低温脱脂豆粕为原料,使用“碱溶酸沉法”制备了 SPI。采用一步乳化法制备 HIPEs,探究了 SPI 稳定 HIPEs 的能力。研究证实 SPI 可作为高效乳化剂稳定 O/W HIPEs,外观呈凝胶状,倒置不流动,内部油滴呈紧密堆积状态,在室温下储藏 6 个月后仍保持稳定。SPI 稳定 HIPEs 的最高油相体积分数为 0.87 ($c=1.0$ wt%),形成 HIPEs 的最低蛋白浓度为 0.6 wt% ($\phi=0.8$)。流变特性表明 HIPEs 是以弹性为主的凝胶网络结构。提高 SPI 浓度可降低 HIPEs 的油滴粒径,并促进粒径均匀分布,增大凝胶网络结构强度,增强粘弹性质。SPI 作为 HIPEs 的稳定剂实现了脱脂豆粕的二次利用。制备方法方便快捷,形成 HIPEs 储藏稳定性好,在实际工厂化生产中具备较强的可操作性。本工作对高脂健康食品的开发具有一定指导意义。

参考文献

- [1] 王磊,王慧中,藕冉,等.大豆主要贮藏蛋白组分遗传改良研究进展[J].中国油料作物学报,2018,40(4):608-612
WANG Lei, WANG Hui-zhong, OU Ran, et al. Recent advances in genetic improvement of soybean seed main storage proteins [J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2018, 40(4): 608-612
- [2] 杨昱,雷泽夏,白靖文,等.极端 pH 处理对大豆分离蛋白、 β -伴大豆球蛋白、大豆球蛋白结构和功能特性的影响[J].中国食品学报,2018,18(7):306-313
YANG Yu, LEI Ze-xia, BAI Jing-wen, et al. Effect of extreme pH treatment on the structure and functional properties of soybean protein, β -conglycinin and glycinin [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(7): 306-313
- [3] Tang C H. Emulsifying properties of soy proteins: A critical review with emphasis on the role of conformational flexibility [J]. C R C Critical Reviews in Food Technology, 2017, 57(12): 2636-2679
- [4] Perrin E, Bizot H, Cathala B, et al. Chitin nanocrystals for Pickering high internal phase emulsions [J]. Biomacromolecules, 2014, 15(10): 3766-3771
- [5] Pulko I, Krajnc P. High internal phase emulsion templating--a path to hierarchically porous functional polymers [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2012, 33(20): 1731-1746
- [6] Tan H, Sun G, Lin W, et al. Gelatin particle-stabilized high internal phase emulsions as nutraceutical containers [J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(16): 13977-13984
- [7] Yang T, Zheng J, Zheng B S, et al. High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 230-238
- [8] Li Z, Tian M, Wang J, et al. High internal phase emulsions stabilized solely by microgel particles [J]. Angewandte Chemie, 2009, 121 (45): 8642-8645
- [9] Liu F, Tang C H. Soy protein nanoparticle aggregates as pickering stabilizers for oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2013, 61(37): 8888-8898
- [10] Liu X, Guo J, Wan Z L, et al. Wheat gluten-stabilized high internal phase emulsions as mayonnaise replacers [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 1-8
- [11] Capron I, Cathala B. Surfactant-free high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals [J]. Biomacromolecules, 2013, 14(2): 291-296
- [12] Chen Q H, Zheng J, Xu Y T, et al. Surface modification improves fabrication of Pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 75: 125-130
- [13] Ikem V O, Menner A, Bismarck A. High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles [J]. Chemical Communications, 2008, 47(43): 8277-8279
- [14] Wang A J, Paterson T, Owen R, et al. Photocurable high internal phase emulsions (HIPEs) containing hydroxyapatite for additive manufacture of tissue engineering scaffolds with multi-scale porosity [J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 67: 51-58
- [15] Menner A, Ikem V, Salgueiro M, et al. High internal phase emulsion templates solely stabilised by functionalised titania nanoparticles [J]. Chemical Communications, 2007, 41: 4274-4276
- [16] Chen Y, Ballard N, Gayet F, et al. High internal phase

- emulsion gels (HIPE-gels) from polymer dispersions reinforced with quadruple hydrogen bond functionality [J]. Chemical Communications, 2012, 48(8): 1117-1119
- [17] Lu T, Zhu Y, Qi Y, et al. Magnetic chitosan-based adsorbent prepared via pickering high internal phase emulsion for high-efficient removal of antibiotics [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 870-877
- [18] Zhang T, Xu Z, Wu Y, et al. Assembled block copolymer stabilized high internal phase emulsion hydrogels for enhancing oil safety [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55(16): 4499-4505
- [19] 朱雪峰.大豆分离蛋白热聚集颗粒稳定 Pickering 乳液的冻融稳定性[D].广州:华南理工大学,2017
ZHU Xue-feng. Freeze-thaw stability of pickering emulsion stabilized by soy protein isolate heat-aggregated particles [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [20] Shen L, Tang C H. Microfluidization as a potential technique to modify surface properties of soy protein isolate [J]. Food Research International, 2012, 48(1): 108-118
- [21] Wu C, Hua Y, Chen Y, et al. Effect of temperature, ionic strength and 11S ratio on the rheological properties of heat-induced soy protein gels in relation to network proteins content and aggregates size [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 389-395
- [22] Sun X S, Wang D, Zhang L, et al. Morphology and Phase separation of hydrophobic clusters of soy globular protein polymers [J]. Macromolecular Bioscience, 2008, 8(4): 295-303
- [23] Keeratiurai M, Corredig M. Effect of dynamic high pressure homogenization on the aggregation state of soy protein [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(9): 3556-3562
- [24] 刘付.大豆蛋白皮克林稳定剂的构建、表征及应用[D].广州:华南理工大学,2015
LIU Fu. Fabrication, characterization and application of soy protein-based pickering stabilizers [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [25] Malhotra A, Coupland J N. The effect of surfactants on the solubility, zeta potential, and viscosity of soy protein isolates [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(1): 101-108
- [26] T D D, Lealcalderson F. Bulk elasticity of concentrated protein-stabilized emulsions [J]. Langmuir, 2001, 17(11): 3235-3244
- [27] Zhou H, Sun M, Zhang J. Fabrication and inversion of pickering high internal phase emulsions stabilized by SiO₂ nanoparticles [J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(5): 1540-1542
- [28] Yuan D B, Hu Y Q, Zeng T, et al. Development of stable Pickering emulsions/oil powders and Pickering HIPEs stabilized by gliadin/chitosan complex particles [J]. Food and Function, 2017, 8(6): 2220-2230
- [29] Wijaya W, Van d M P, Wijaya C H, et al. High internal phase emulsions stabilized solely by whey protein isolate-low methoxyl pectin complexes: effect of pH and polymer concentration [J]. Food and Function, 2017, 8(2): 584-594
- [30] Zhang Q, Wang C, Fu M, et al. Pickering high internal phase emulsions stabilized by worm-like polymeric nanoaggregates [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(36): 5474-5480
- [31] Liu F, Tang C H. Emulsifying properties of soy protein nanoparticles: influence of the protein concentration and/or emulsification process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(12): 2644-2654
- [32] Dimitrova T D, Leal-Calderon F. Rheological properties of highly concentrated protein-stabilized emulsions [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108-109(10): 49-61
- [33] Zhang S, Chen J, Perchyonok V T. Stability of high internal phase emulsions with sole cationic surfactant and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions [J]. Polymer, 2009, 50(7): 1723-1731
- [34] Niraula B, Tan C K, Chun T K, et al. Rheology properties of glucopyranoside stabilized oil-water emulsions: effect of alkyl chain length and bulk concentration of the surfactant [J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 251(1): 117-132
- [35] Tan H, Zhao L, Tian S, et al. Gelatin particle-stabilized high internal phase emulsions for use in oral delivery systems: Protection effect and *in vitro* digestion study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(4): 900-907
- [36] Dickinson E. Food emulsions and foams: stabilization by particles [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2010, 15(1): 40-49
- [37] Rayner M. Current status on novel ways for stabilizing food dispersions by oleosins, particles and microgels [J]. Current Opinion in Food Science, 2015, 3: 94-109
- [38] Aken G A V. Flow-induced coalescence in protein-stabilized highly concentrated emulsions [J]. Langmuir, 2002, 18(7): 2549-2556

(下转第 41 页)