

文章编号: 1673 1689(2011)03-0337-05

pH 值和离子强度对壳聚糖乳化性质的影响

李星科^{1,2}, 姜启兴^{1,2}, 夏文水^{* 1,2}

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 壳聚糖具有优良的乳化性质, 利用浊度法和激光光散射技术测定了壳聚糖的乳化活力和乳状液的稳定性, 研究了 pH 值和离子强度对壳聚糖乳化性质的影响, 结果表明, pH 值和离子强度对壳聚糖的乳化性质都有影响; 在 pH 值 3.9~5.9 范围内, 随着溶液 pH 值的升高, 壳聚糖的乳化活力和乳状液的稳定性均呈增大趋势, 在 pH 值为 5.9 时达到最大; 随着离子强度的增大, 壳聚糖的乳化活力先增大后减小, 在 0.34 mol/L 时达到最大, 而离子强度对乳状液稳定性没有显著影响。

关键词: 壳聚糖, pH, 离子强度, 乳化性质

中图分类号: TS 202.3

文献标识码: A

Effects of pH and Ionic Strength on Emulsifying Properties of Chitosan

LI Xing-ke^{1,2}, JIANG Qi-xing^{1,2}, XIA Wen-shui^{* 1,2}

(1 State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2 School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Chitosan has excellent emulsifying properties. Emulsifying activity and stability of chitosan were determined using turbidimetric method and integrated light scattering technique. The effects of pH and ionic strength on emulsifying properties of chitosan were studied in the manuscript. It was found that emulsifying activity and stability of chitosan continuously increased with a rise of pH values from 3.9 to 5.9. Emulsifying activity of chitosan initially increased and reached at the maximum value (0.34 mol/L), then decreased with the increment of ionic strength. Ionic strength had no distinct influence on emulsifying stability.

Key words: chitosan, pH, ionic strength, emulsifying properties

水溶性多糖属于亲水胶体, 在水溶液中除了具有增稠和胶凝的性质外, 有些还具有乳化或乳化稳定的性质^[1]。大部分多糖可以作为 O/W 乳状液的稳定剂使用, 但很少有可以作为乳化剂使用的, 因

为后者需要在油水的界面具有表面活性, 才可以在乳化过程中形成细微的液滴和在乳化后形成稳定的乳状液^[2-4]。壳聚糖作为一种多功能天然水溶性多糖, 在食品工业中的应用越来越广泛^[5-7]。日本、

收稿日期: 2010-05-21

基金项目: 国家 863 计划项目 (2007AA100401); 食品科学与技术国家重点实验室 2008 年度目标导向项目 (SKLFB 200805); 江苏省重大科技成果转化专项资金项目 (BA2009082)。

* 通信作者: 夏文水 (1958-), 男, 江苏高淳人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品科学及水产品深加工研究。Email: xia w s@jiangnan.edu.cn

为了进一步准确确定 pH 值对壳聚糖乳化活力的影响,采用激光粒度分析仪测定了乳状液的粒径分布,这是评价乳化剂的乳化活力的一种比较科学和客观的方法。粒径越大说明乳化活力越低,而粒径越小,说明乳化活力越高(见图 2)。

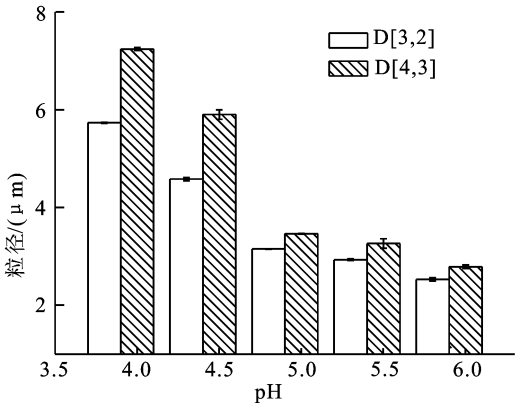


图 2 pH 值对乳状液粒径分布的影响
Fig.2 Effect of pH on particle size distribution of emulsion

图 2 显示的是 pH 对乳状液的液滴大小的影响,随着 pH 值的升高,乳状液液滴的粒径分布 D[4,3] 和 D[3,2] 在减小,D[4,3] 从 7.21、6.01、3.46、3.17 降到 2.75 μm,在 pH5.9 时达到最小,因此在 pH5.9 时壳聚糖的乳化活力最大,这与台湾阮进惠报道的结果一致^[12]。这可能是因为壳聚糖分子上的 NH₂在酸性溶液中质子化变成了 NH₃⁺,但是随着 pH 值的增大,壳聚糖的质子化程度降低,分子内和分子间存在的静电相互作用也降低,疏水集团暴露在油/水的表面,疏水集团与油充分结合,因此壳聚糖的乳化活力在 pH5.9 时达到最大。

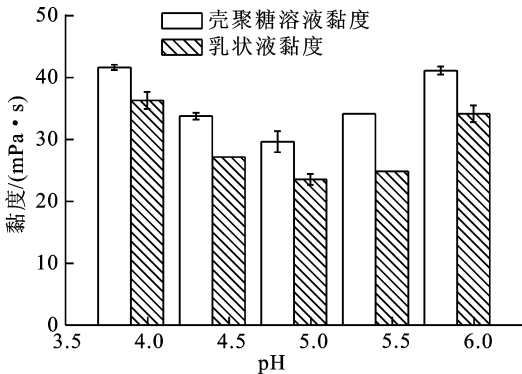


图 3 pH 值对壳聚糖溶液和乳状液粘度的影响
Fig.3 Effect of pH on viscosities of chitosan solution and emulsion

壳聚糖乳状液稳定性(ESI)随 pH 值变化的情况,随着 pH 值的升高,ESI 呈总体升高趋势,说明乳状液的稳定性在增大。壳聚糖属于大分子聚合物,在溶液中有一定的黏度。乳状液的稳定性与体

系的黏度有直接的关系,黏度越大,液滴之间运动的速度越慢,彼此之间碰撞聚集分层的速度就慢,因而体系的稳定性增大。此外,液滴体积越大,越容易聚集分层^[1]。从图 3 壳聚糖溶液和乳状液的表观黏度的变化情况可以看出,随着 pH 值的增大,表观黏度均先减小后增大,在 pH 值为 5 左右时,壳聚糖溶液和乳状液的表观黏度均最小。而乳状液的液滴大小随着 pH 值的升高一直在减小,因此在 pH 值 5.9 时壳聚糖乳状液的黏度较大,液滴体积最小,因此乳状液稳定性也最好。

2.2 离子强度对壳聚糖乳化性质的影响

壳聚糖分子内和分子间都存在着静电相互作用,离子强度的变化进而影响壳聚糖溶液性质的变化^[22-23](见图 4)。

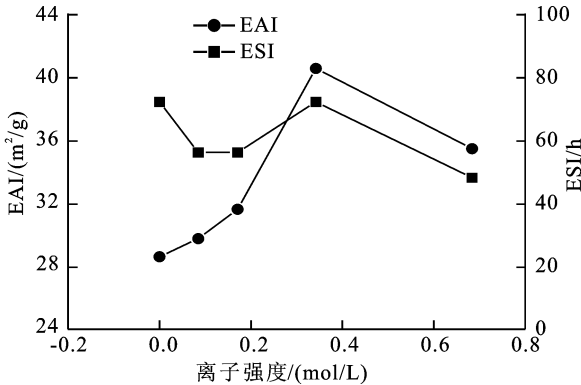


图 4 离子强度对 EAI 和 ESI 的影响
Fig.4 Effect of ionic strength on EAI and ESI

如图 4 所示,随着离子强度的升高,在 0~0.34mol/L 范围内 EAI 从 28.82 升高到 40.52m²/g,在 0.34 mol/L 时达到最大值 40.52 m²/g,而后在 0.34~0.68mol/L 范围内又降低到 35.43 m²/g,但是在该范围内变化不大。

壳聚糖乳状液的粒径分布也随着离子强度的增大而减小(见图 5)。

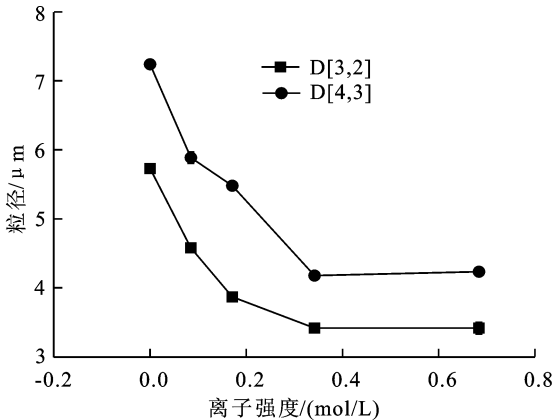


图 5 离子强度对乳状液粒径分布的影响
Fig.5 Effect of ionic strength on particle size distribution of emulsion

D[4, 3]从 7.21、5.84、5.47 降到 4.18 和 4.24 μm , 在 0.34mol/L 时达到最小值; 再升高离子强度, 有增大趋势, 但是变化很小, 这也充分说明了壳聚糖的乳化活力随着离子强度的增大先增大再减小。这可能是随着离子强度的增大, 在 0~0.34mol/L 范围内, 氯化钠屏蔽了壳聚糖的表面电荷, 减弱了壳聚糖与壳聚糖之间和壳聚糖与水之间的相互作用, 壳聚糖分子内的疏水相互作用增大了, 促进了壳聚糖与油之间的相互作用, 壳聚糖吸附了更多的油, 因此乳化活力变强。而离子强度的继续增大, 氯化钠的屏蔽效应继续增强使壳聚糖分子变得弯曲折叠, 疏水集团被包含在分子内部, 减少了吸附在油/水的表面的机会, 因此壳聚糖的乳化活力在 0.34~0.68mol/L 范围内略有减小了。

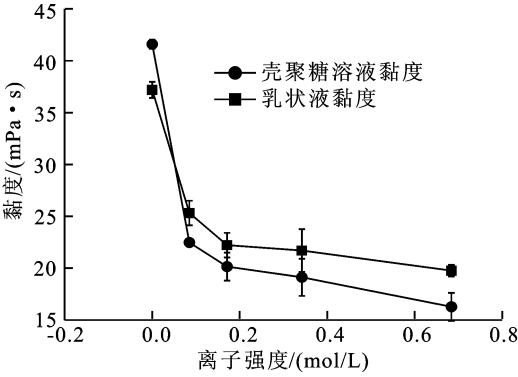


图 6 离子强度对壳聚糖溶液和乳状液粘度的影响
Fig.6 Effect of ionic strength on viscosities of chitosan solution and emulsion

由于图 4 显示, 离子强度对壳聚糖乳状液的稳定性(ESI) 没有显著影响。为此实验又进一步考察了离子强度对壳聚糖溶液黏度和乳状液黏度的影响结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 随着离子强度的增加, 壳聚糖溶液和乳状液的表观粘度都在减小, 这是因为随着离子强度的增加, 壳聚糖的分子构象从伸展变得卷曲, 体系黏度在降低^[23]。虽然随着离子强度增大, 液滴体积减小, 乳化活力在增大, 但是表观粘度也在减小, 加速了液滴的聚集分层, 因此离子强度对壳聚糖乳状液的稳定性影响不大。

3 结 语

壳聚糖具有良好的乳化性质, 其乳化性质随着环境 pH 值和离子强度的变化而变化。壳聚糖的乳化活力和乳状液的稳定性在 pH 值 3.9~5.9 的范围内随着 pH 值的增大而增大, 在 pH 值为 5.9 时达到最大。壳聚糖的乳化活力在 0~0.68 mol/L 范围内随着离子强度的增大先增大后减小, 在 0.34mol/L 时达到最大, 而离子强度对乳状液的稳定性却影响不大。壳聚糖的乳化性质对其作为增稠剂在食品工业中应用具有重要意义, 因此当壳聚糖作为乳化剂添加到食品体系中时, 选择合适的 pH 值和离子强度非常重要。

参考文献(References):

[1] Gartí N, Leser M E. Emulsification properties of hydrocolloids[J]. **Polymers for Advanced Technologies**, 2001, 12: 123–135.

[2] Dickinson E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. [J]. **Food Hydrocolloids**, 2003, 17: 25– 39.

[3] Dickinson E. Effect of hydrocolloids on emulsion stability. In Williams P A, Phillips G O. (Eds.) Gums and stabilisers for the food industry[M]. UK: Cambridge, 2004. 394– 404.

[4] Dickinson E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers [J]. **Food Hydrocolloids**, 2009, 23: 1473– 1482.

[5] 夏文水. 壳聚糖的生理活性及其在保健食品中的应用[J]. 中国食品学报, 2003, 3(1): 77– 81.

XIA Weir shui. Physiological activities of chitosan and its application in functional food[J]. **Journal of Chinese Institute of Food science and Technology**, 2003, 3(1): 77– 81. (in Chinese)

[6] Xia W S, Liu P, Zhang J L, et al. Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides [J]. **Food Hydrocolloids**, 2011, 25: 170– 179.

[7] Li X K, Xia W S. Effects of chitosan on gel properties of salt soluble meat proteins from silver carp [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2010, 82: 958– 964.

[8] Weiner M L. An overview of the regulatory status and of the safety of chitin and chitosan as food and pharmaceutical ingredients. In Brine C J, Sandford P A, Zikakis J P. (Eds.). Advances in chitin and chitosan [M]. London: Elsevier, 1992, pp. 663– 670.

- [9] Schulz P C, Rodríguez M S, Del Blanco L F, et al. Emulsification properties of chitosan[J] . **Colloid Polymer Science**, 1998, 276: 1159– 1165.
- [10] Aguiló E, Rodríguez M S, Ramos V, et al. Present and future role of chitin and chitosan in food[J] . **Macromolecular Bioscience**, 2003, 3: 521– 530.
- [11] Payet L, Terentjev E M. Emulsification and stabilization mechanisms of O/ W emulsions in the presence of chitosan[J] . **Langmuir**, 2008, 24: 12247– 12252.
- [12] Rwan J H, Shen J H. Comparison of emulsifying properties of chitosans of different deacetylation degrees and their application on producing salad dressing[J] . **Taiwan Journal of Agricultural Chemistry and Food Science**, 2006, 44: 41– 53.
- [13] Rodríguez M S, Albertengo L A, Aguiló E. Emulsification capacity of chitosan[J] . **Carbohydrate Polymers**, 2002, 48: 271– 276.
- [14] Del Blanco L F, Rodríguez M S, Schulz P C, et al. Influence of the deacetylation degree on chitosan emulsification properties[J] . **Colloid Polymer Science**, 1999, 277: 1087– 1092.
- [15] Zhang T, Jiang B, Mu W M, et al. Emulsifying properties of chickpea protein isolates: influence of pH and NaCl[J] . **Food Hydrocolloids**, 2009, 23: 146– 152.
- [16] 陈海华, 许时婴. 亚麻籽胶的乳化性质[J] . 食品与生物技术学报, 2006, 25(1): 21– 26
CHEN Haihua, XU Shiyong. Emulsion properties of flaxseed gum[J] . **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2006, 25(1): 21– 26. (in Chinese)
- [17] Pearce K N, Kinsella J E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique [J] . **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1978, 26: 716– 723.
- [18] Patal M T, Kilara A. Studies on whey protein concentrates. 2. Foaming and emulsifying properties and their relationships with physicochemical properties [J] . **Journal of Dairy Science**, 1990, 73: 2731– 2740.
- [19] Fennema O R. 食品化学[M] . 王璋, 许时婴, 江波, 等译. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [20] Gao Q, Wan A J. Effects of molecular weight, degree of acetylation and ionic strength on surface tension of chitosan in dilute solution[J] . **Carbohydrate Polymers**, 2006, 64: 29– 36.
- [21] 高群, 王国建, 李文涛. 壳聚糖在稀溶液中的分子构象及其影响因素[J] . 化学通报, 2009, 72(4): 1– 6.
GAO Qun, WANG Guojian, LI Weirao. Study on molecular conformation of chitosan in dilute solution[J] . **Chemistry Online**, 2009, 72(4): 1– 6. (in Chinese)