

SHI PIN RU ZHUANG YE

食品乳状液

〔瑞典〕 斯蒂格·费尔伯格 主编

王果庭 姚克俊 曾利容 李干佐 叶传跃 译

轻工出版社

食 品 乳 状 液

(瑞典) 斯蒂格·弗尔伯格 主编

王果庭 姚克俊 曾利容 李干佐 叶传耀 译

王 果 庭 校

轻 工 业 出 版 社

Food Emulsions

Stig Friberg 主编

本书系根据 1976 年美国 Marcel Dekker 公司英文版翻译

食品乳状液

(食品科学丛书中的第五卷)

(瑞典) 斯蒂格·弗尔伯格 主编

王果庭 姚克俊 曾利容 李干佐 叶传耀 译

王果庭 校

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

北京中堡印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32·印张: 13 16/32 字数: 296千字

1989年10月第一版第一次印刷

印数: 1—3000 定价: 9.40 元

ISBN7-5019-0010-8/TS·0010

内 容 提 要

本书是食品科学系列丛书之一。本书的特点是按各个领域由有关科学家撰写，经系统编辑成书。主编是世界知名的瑞典籍胶体化学家 Stig Friberg，参加编写的有英、加拿大、新西兰、丹麦等国家的知名学者。

本书主要论述乳状液的物理化学性质及其形成的机理，从多方面讨论了乳状液的稳定性、胶体缔合结构，还特别强调了液晶的重要性。书中列举了冰淇淋、糕点、牛乳和乳制品、肉糜等四大类食品，对其配方、理化性能、加工工艺及贮藏等方面，进行了讨论。

本书是一本食品科学的基础理论书，可供食品工业生产、科研及教学人员参考。书中理论部分，对胶体化学、高聚物化学、生物化学、医药、涂料、日用化学、纺织、油田等方面的技术人员也极有参考价值。

译者的话

1976年,美国 Wisconsin 大学教授 Owen R. Fennema 编了一套《食品科学》丛书,自出版以来,在国际上获得好评,丛书共分五卷,本书是其中的第五卷,由世界知名的瑞典籍胶体科学家 Stig Friberg 主编,撰写人都是有关科技方面的专家里手,内容丰富,理论与实践联系密切,深入浅出。

目前在我国缺少用近代胶体科学知识阐述食品加工技术的书籍。为了提高我国食品工业技术水平,特翻译此书。

我们十分珍惜 Stig Friberg 教授对中国人民的诚挚友谊,对他的赠书,同意翻译出版此书,并在本书翻译之际,于百忙中特意写来了“致中国读者”一文,我们表示衷心的感谢。无锡轻工业学院陈舜祖教授在食品生产技术知识方面给我们许多帮助,山东大学王世墉教授在译文方面,给予修改,在此一并表示谢意。

本书由王果庭、姚克俊、曾利容、李干佐、叶传耀翻译,全书由王果庭作最后校核。由于译者水平所限,错误在所难免,恳切希望读者不吝指正。

译者

一九八八年三月

于山东大学 济南

致中国读者

拙著《食品乳状液》被译为中文本出版。本人深感荣幸。

我对中国人民是了解的，除了在科学上的卓越成就和先进文化外，当然，也由于中国食品在全世界已成为“珍肴”的象征。你们对我们科研工作中的食品部分，如此感兴趣，所以我感到高兴。

本书强调了缔合结构对食品乳状液性能的重要性，当此书英文本第一次印刷时，液晶理论在这类体系中还是新东西，但是很快就被采用。

我希望本书到达新读者之手时，对我所探索的这些结构，感到兴趣和喜爱。

Stig Friberg

前 言

乳化作用仍被认为是艺术多于科学。为了使乳状液达到最佳的稳定性，需选用适当的乳化剂；关于这方面的规律，近年来已系统化为“HLB 温度和 HLB 值”体系。这个体系非常有用，因为它以一种简单的方式来表示非离子表面活性剂复杂的相行为，例如与水和烃类的结合。

然而，食品乳状液是复杂而棘手的体系。它的一些特性如口味、风味、酥脆性、柔软性、光滑性、外观和老化稳定性等对乳状液的类型和稳定性都很重要。许多因素（如结晶作用和缔合现象）与乳化剂性能有关，但它们在乳状液科学中常被忽视。在本书三个基础理论章节中，从类脂的结晶作用和缔合作用，以及乳状液稳定性等不同方面，讨论了这些现象。这些章节与随后的四个应用章节，能很好地联系在一起，这可以从各章所引用的大量参考文献得到证实。

Friberg 教授提出缔合结构，经常对乳状液稳定性有显著的影响，从而，给 HLB 体系增加了一项基本因素；现在又组织各国有关作者适时地编辑了这本书，这都是令人高兴的事。

我认为，对于丰富我们的食品乳状液知识，这是一本现代唯一的非常重要的书。

K. Shinoda*

于日本·横滨

目 录

第一章	乳状液的稳定性	1
I	引言	1
II	絮凝动力学	3
III	胶体稳定性理论: DLVO理论	5
IV	固体颗粒的稳定作用	10
V	高聚物的稳定作用	13
VI	表面活性剂的稳定作用	20
VII	结论	27
	附录	27
第二章	类脂的晶体和液晶结构	33
I	引言	33
II	在固体状态下的分子排列	34
III	液晶结构	44
第三章	食品乳化剂及其与水的缔合作用	56
I	引言	56
II	作为食品配料的食品乳化剂	58
III	某些食品乳化剂的制备、性质和应用	60
IV	水溶液体系中食品乳化剂的相行为	68
V	食品乳状液中乳化剂的功能	98
VI	食品乳状液的物理状态与淀粉组成相互 作用的影响	108

第四章	冰淇淋	122
	I 引言	122
	II 配料	126
	III 加工	150
	IV 结构和质地	168
	V 摘要	180
第五章	糕点乳状液	188
	I 引言	188
	II 糕点糕糊的制备工艺	189
	III 糕点制作过程的说明	195
	IV 糕点体系的研究 阶段 I: 糕糊制备和 焙烤早期	197
	V 糕点体系的研究 阶段 II: 中期焙烤 阶段	210
	VI 糕点体系的研究 阶段 III: 糕点结构的成长 和成品糕点的结构	214
	VII 糕点焙烤机理中的基本问题	227
	VIII 糕点工艺中乳化剂的应用和作用	236
第六章	类脂和蛋白质的缔合作用	243
	I 引言	243
	II 类脂	245
	III 蛋白质	248
	IV 类脂-蛋白质络合物	249
	V 摘要	258
第七章	牛乳和乳制品	261
	I 引言	261
	II 牛乳和稀奶油: 脱脂(牛)奶中脂肪的 油/水乳状液	264
	III 乳状液的稳定性	305

IV	牛乳和稀奶油的均质作用	314
V	贮存期较长的乳制品物理性质和稳定性	325
第八章	肉糜	346
I	引言	346
II	肉的结构	348
III	肉蛋白质	352
IV	肉的水合作用概念	358
V	死后持水性的变化	371
VI	影响肉持水性的其它因素	375
VII	肉糜的基质	377
VIII	脂肪的乳化作用	381
IX	肉糜	403

第一章 乳状液的稳定性

Stig Friberg

瑞典 斯德哥尔摩 瑞典表面化学研究所

I 引 言

乳化剂在食品中的作用是多方面的。它们有明显的界面作用，除了作乳状液、泡沫、悬浮液的稳定剂外，还可作结构调节剂，即它们能与淀粉、蛋白质等高聚物相互作用(第四~八章)，以及对类脂化合物晶体的调节作用(第二、三章)。这些作用也具有广泛的重要性。本章不讨论这些现象，而是叙述影响乳状液稳定性的某些因素。为了便于同本书应用部分有关的一些现象衔接，在本章中还提供了一些基本知识。本章几乎没有举出食品乳状液的实例，但总是与应用部分相互呼应。其目的在于对各种食品及其生产过程中起作用的因素，有所理解。

A. 乳状液的定义

“乳状液”这个名词曾有各种不同的定义⁽¹⁾，但是，一般都把

译注：作者现在的地址是：美国波士顿Clarkson大学化学系。

它认为是两种液体的宏观分散体系，其中一种液体为其连续部分。从理论上^[2]，这种处理是很吸引人的。因为经典的表面与胶体化学，必须尽力阐明界面性质及表面和界面上单分子层的性质。

另一方面，乳状液也有很大的实用价值，至少在食品工业中是这样的。在处理实际体系时，界面研究遇到了一些困难。因为在这些体系中，表面活性物质之间的缔合现象，起了重要作用（第三章）。近几年来，提高了缔合结构对乳状液性质的重要性的认识，所以国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)目前定义的乳状液，也包括乳状液分散体系中可能存在的液晶相。其定义为：“在乳状液中，液滴和/或液晶是分散在另一种液体里的”^[3]。

食品乳状液常常以其中存在少量天然乳化剂和高疏水性的两亲物质为特征。它比其他乳状液，更具有这些现象（第四章）。因此本章讨论乳状液稳定性时，跟通常处理乳化剂单分子层界面有所不同，将强调晶体、液晶和液体缔合作用的重要性。

蛋白质是一类重要的乳化剂。早先，它是作为界面上的二维分子来研究的。对用来进行胶体研究的非常稀的体系中，这种处理是恰当的；然而在食品乳状液中，经常碰到的却是较浓的蛋白质乳状液（第七、八章），这时，三维空间排列、立体构型和相互作用就比较重要了。为此，本章将讨论高聚物在界面上构型的基本现象。

根据定义，乳状液是一种宏观分散体系，这意味着热力学的不稳定性。液体间界面之所以能宏观地存在，与一个小的但为正值自由能有关。界面有效自由能的大小，可用下例说明： 1cm^3 乳状液中，水/油比为1:1，液滴半径为 $1\mu\text{m}$ ，表面自由能为 $10\text{erg}/\text{cm}^2$ ，这种乳状液的总表面自由能为 $1.5 \times 10^5\text{erg}$ 。这个能量足以将 1cm^3 乳状液，举升约1 m高。

假如不受干扰，体系最终将会分为两相或更多的相。常遇到的热力学稳定的微乳液和自发乳化，是不违背此种论述的。目

前，它们与食品乳状液关系不大，但可能受到重视。因此在本章附录中作了简短的介绍，用以说明实际乳状液中的某些现象，看来是必要的。

II 絮凝动力学

不含稳定剂的两种液体，形成乳状液后，将很快分为两层。所有的体系都如此。有时，在纯碳氢化合物和水组成的体系中，表面电位高，这种表面电位只有很小的稳定作用^[4]。在油/水乳状液中，当总的电位变化很小时，则大部分的电位变化发生在油相那一边，因此，油滴絮凝的阻力就小。至于油相中的两个水滴，虽大部分电位变化发生在油相一边，但因油的介电常数小，故斥力不大^[5,6]。

为了制备稳定的乳状液，必须加入一种物质，由它形成位垒来影响界面性质。界面上的不同结构，会导致位垒。在讨论这个问题之前，稍许介绍一下位垒对絮凝动力学的影响。

Smoluchowski和Fuchs提出了在扩散场(D)^[7]和颗粒间位场(W)中^[8]的絮凝速率公式。将这两个公式结合，就得到几个粒子与一个粒子的碰撞速率：

$$J = 4\pi r^2 \left(D \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{n}{f} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad (1)$$

式中 f 是颗粒的摩擦系数， r 是颗粒中心间的距离。

积分得到下面的碰撞速率公式：

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{8kTn^2}{3\eta} \left/ 2a \int_{2a}^{\infty} e^{W/kT} \frac{dr}{r^2} \right. \quad (2)$$

式中 η 是介质的粘度， a 是碰撞半径。

根据上式，絮凝作用是二级过程，其速率与连续介质的粘度成反比。位垒通过因子

$$2a \int_{2a}^{\infty} \frac{\exp(W/kT)}{r^2} dr^* \quad (3)$$

来降低絮凝速率。

若无位垒，即 $W=0$ 。积分值是单值的，絮凝速率则为

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{8kTn^2}{3\eta} \quad (4)$$

积分后，得到 n 是 t 的函数表示式：

$$\tau = \frac{3\eta}{8kTn_0}$$

若液滴数减少到一半所需的时间为 τ ，则

$$\tau = \frac{3\eta}{4kTn_0}$$

在室温下，采用水的粘度，则 τ 值约为(以秒为单位)：

$$\tau \approx \frac{10^{11}}{n_0} \quad (5)$$

液滴直径为 $1\mu\text{m}$ ，则 1cm^3 1:1 乳状液中含有 1.2×10^{11} 个液滴。根据方程式(4)，这样多液滴的乳状液半衰期，约为1秒。对于不稳定的乳状液，这也是重大发现。

方程式(3)作为一种简单的工具，可用以估算将半衰期从1秒钟增加至更长的时间(譬如说一年)所需的位垒。若将整个位垒定域在距离为 $2a$ 到 $3a$ 之间，且恒定高度 $W=gkT$ ，则 W 只要有 $20kT$ ，就可以得到所需的半衰期。这表明了絮凝速率对位垒临界大小的灵敏度。图 1-1 进一步表明随着位垒高度的增加，半衰期有较大的增加。位垒的高度比它的宽度更重要。

位垒高度是决定性的因素，而其宽度是较次要的因素，这对于胶体稳定性理论(DLVO理论)，是很重要的。下一节就要讨论该理论，它可简化以估算最佳条件下全部颗粒间的位能。

* 原著误为 $2a \int_{2a}^{\infty} \frac{\exp(W/kT)}{r^2} dr$

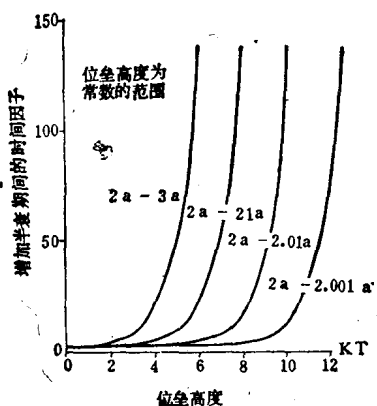


图1-1 抗凝结位垒的高度比其宽度更重要

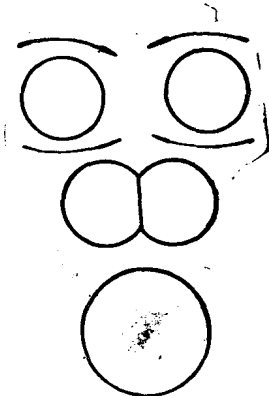


图1-2 上：两乳化液滴互相接近
中：第一步——絮凝作用
下：第二步——聚结作用

位垒的升高，可以圆满地解释稳定性的增强。在远程作用中可以防止絮凝，而在近程作用中就可以防止聚结（图1-2）。稳定性的增强，可能是由于存在固体物质、或者是中等分子量的两亲物质、或者甚至是高极性的无机离子等所造成的。

各种稳定剂具有的现象不尽相同，将在不同的章节中予以讨论（第三～五章，七、八章）。因为它们都依赖于相互作用，而相互作用是可用胶体稳定性的基本理论（DLVO理论）解释的。所以，在进一步讨论各种稳定剂之前，简短地介绍一下这个理论。

III 胶体稳定性理论：DLVO理论

DLVO理论^[9,10]阐述了胶体悬浮体系的稳定性，它主要与胶体颗粒间两个独立的相互作用的相对距离有关。这些相互作用是（见图1-3）：

1. Van der Waals吸引力

2. 相同符号的双电层之间的静电斥力

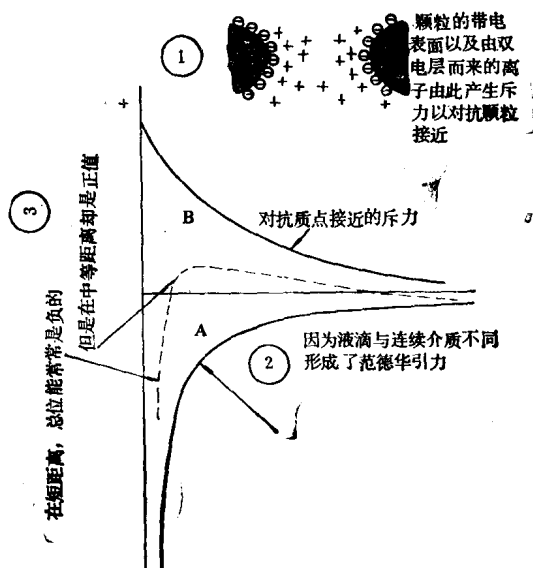


图1-3 DLVO理论关于胶体稳定性与两个独立位能有关距离之间的关系

带有符号的两个位能的和，才是方程式(2)和(3)中的 W 。若不管絮凝速率受位能的距离分布的影响，方程式(3)(图1-1)令人满意地阐明了位垒高度有居主导地位的影响。

考虑到这些，该理论实质上预示了以下论断：在颗粒间的任何距离下，且 $W \gg kT$ 时，若斥力位能 B 超过吸引位能 A 的绝对值(图1-3)，则悬浮体是稳定的；对于低的 B 值($W \leq kT$)，颗粒藉扩散过程而彼此接近，悬浮体立即凝结。

DLVO理论不可能包含所有影响乳状液稳定性的现象^[11](第三，四，八章)，认识到这点很重要。然而，当乳化剂带电荷时，在水溶液中，两个液滴接近时的阻力(防止絮凝作用)，DLVO理论也能给出令人满意的估算。这是稳定性的重要部分，而且证明这样简单处理的内容是合理的。

A. Van der Waals 作用力

Vander Waals 作用力起源于中性原子快速涨落的偶极矩 ($\nu \sim 10^{15} \text{秒}^{-1}$), 瞬时偶极矩极化了其它原子, 从而产生一种吸引力。在真空中, 两原子之间的 London 力是^[12]:

$$V = -\frac{\beta_{11}}{r^6} \quad (6)$$

式中 β 是常数, 它与极化率以及主涨散频率的能量有关; r 是原子之间的距离。因为在一级近似时, 与其他原子相作用的 London 力可忽略不计, 所以宏观体系总的相互作用, 可用简单积分表示。

对于两个半径相等的球体, 可用下式表示^[13]

$$V = -\frac{n^2 \pi^2 \beta [2a^2 / (R^2 - 4a^2) + 2a^2 / R^2 + \ln \{ (R^2 - 4a^2) / R^2 \}]}{6}$$

式中 $n = \text{每 cm}^3 \text{的原子数}$ (7)

$\beta = \text{London 常数}$

$a = \text{球半径}$

$R = \text{球心距}$

当距离很近时

$$V = -\frac{\pi^2 n^2 \beta a}{12d} \quad (8)$$

式中 $d = \text{球表面之间的距离}$

若距离超过 $150 \text{\AA}$, 必须考虑阻滞效应, London 力变成与 $\frac{1}{r^7}$ 成正比。当只有两个原子时, 阻滞效应的表示式如下^[14]:

$$V = -\frac{\beta f(p)}{r^6} \quad (9)$$

式中 $f(p) = 1.09 - 0.14p$ $0 < p < 3$ (10)

$$f(p) \rightarrow \frac{2.45}{p} - \frac{2.04}{p^2} \quad 3 < p < \infty; \quad p = \frac{4\pi r}{\lambda} \quad (11)$$

* 原著误为 $f(p) = \frac{2.45}{p} - \frac{2.04}{p}$