

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.05.001

文章编号:2095-6002(2019)05-0001-06

引用格式:徐宝财,张洁颖,张桂菊,等.聚甘油脂肪酸酯类乳化剂的合成、性质与应用研究进展[J].食品科学技术学报,2019,37(5):1-6.



XU Baocai, ZHANG Jieying, ZHANG Guiju, et al. Research progress on synthesis, properties and application of polyglycerol fatty acid ester emulsifiers[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 37(5): 1-6.

聚甘油脂肪酸酯类乳化剂的合成、性质与应用研究进展

徐宝财, 张洁颖, 张桂菊, 陈芳莉, 赵飞飞

(北京工商大学 轻工科学技术学院/北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

摘要:聚甘油脂肪酸酯是一类安全、高效、多功能的非离子乳化剂,广泛应用于食品、化妆品、医药等领域。近年来,对于聚甘油脂肪酸酯类乳化剂的合成、性质及应用研究非常活跃。概述了聚甘油脂肪酸酯的化学合成方法或酶催化合成方法,主要介绍了聚甘油脂肪酸酯的安全性、表界面性质、乳化性、抑菌性等重要性质的研究进展,重点阐述了聚甘油脂肪酸酯在功能性成分的包载与递送、油脂结晶调节、面团调理剂和柔软剂,以及食品工业中起泡和稳定泡沫等方面的应用,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词:聚甘油脂肪酸酯;食品乳化剂;化学合成;酶催化合成;表界面性质;乳化性;抑菌性
中图分类号:TS202.3 **文献标志码:**A

聚甘油脂肪酸酯是一种绿色、安全、多功能的非离子乳化剂,被联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO),以及欧盟、美国、日本、中国等审定批准用作食品添加剂。聚甘油脂肪酸酯是由脂肪酸及其衍生物与聚甘油反应制得,原料来源于天然可再生资源,可完全生物降解,由于其优异的乳化、泡沫、结晶调节及抑菌性能,广泛用于食品、医药及化妆品等直接关系到国民健康的行业及其他工业领域^[1]。聚甘油脂肪酸酯的化学结构和理化性质与聚甘油的聚合度、脂肪酸种类及酯化度有关,其中:聚甘油的聚合度一般为2~10;脂肪酸的碳链长度一般为6~18,而且碳链可以是饱和或者不饱和的,也可以是直链或者带支链的;另外,羟基的酯化度可为单酯、双酯以及多酯等,从而可以得到一系列结构多样、性质各异的聚甘油脂肪酸酯类乳化剂,可以满足多种应用需求^[2]。本文主要概述聚甘油脂肪酸酯的合成方法、性质以及应用研究进展。

1 聚甘油脂肪酸酯的合成

聚甘油脂肪酸酯可以通过聚甘油的一个或者多个羟基与脂肪酸的酯化反应来合成,也可以通过聚甘油与油脂或脂肪酸甲酯的酯交换反应来制备。

1.1 化学法合成

目前,工业上普遍采用化学法合成,即由脂肪酸及脂肪酸的衍生物(油脂、脂肪酸酯等)在酸或碱催化剂存在下与聚甘油进行反应制备。周星^[3]分别以月桂酸和癸酸为原料,氢氧化钠作为催化剂,反应温度220℃,在氮气保护条件下,采用直接酯化法与聚甘油反应合成月桂酸聚甘油酯和癸酸聚甘油酯。Usha等^[4]以由棉籽油和蓖麻籽油水解而得的脂肪酸与聚甘油在230~235℃条件下进行酯化反应制备聚甘油脂肪酸酯。Shikhaliev等^[2]分别采用己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸为原料,经甲酯化制备相应的脂肪酸甲酯,再与聚甘油

收稿日期:2019-09-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21676003);国家重点研发计划项目(2017YFB0308701);北京市教委科技计划重点项目(KZ201510011010);北京市教委市属高校创新能力提升计划项目(TJSHG201510011020)。

第一作者:徐宝财,男,教授,博士,主要从事表面活性剂的设计、合成、性质与应用研究。

(平均聚合度为5)在碱催化剂作用下进行酯交换反应制备一系列不同碳链长度、不同酯化度的聚甘油脂肪酸酯。所用碱催化剂有氢氧化钠、碳酸钠、甲醇钠、氢氧化钾和碳酸钾等,其中甲醇钠催化效果最好。根据脂肪酸碳链长度不同,酯交换反应的温度为180~220℃。

前述以无机碱或酸作为催化剂的均相催化反应存在以下几个方面的问题:1)工艺反应温度高(通常在200℃以上),能耗高,对设备要求高,同时导致最终产品通常有令人不愉快的颜色、气味等,限制了聚甘油脂肪酸酯在食品、个人护理用品等领域的应用。2)由于催化剂选择性低,副产物多,而且为了获得有价值的低酯化度的产物,需要加入大大过量的聚甘油,导致分离提纯的难度大。此外,生产过程会产生大量的废弃物,因为必须中和作为催化剂的无机酸或碱,通常需要加漂白剂和吸附剂以除去最终产品的不良色泽和气味。

开发新型、绿色的催化剂是近年来研究的热点,如固体非均相催化剂,可克服副反应多、能耗大、资源浪费、环境污染等缺点,具有高效、可重复利用等优势。聂蓉蓉^[5]研究了4种固体催化剂(KOH/MgO、NaOH/MgO、KOH/Al₂O₃、NaOH/Al₂O₃),用于中碳链脂肪酸聚甘油酯的合成,经筛选得出KOH/Al₂O₃的催化效果最好,且催化剂可重复利用,开发了聚甘油脂肪酸酯的绿色合成工艺,减少了对环境的污染。Márquez-Alvarez等^[6]提出基于MCM-41和其他介孔结构的固体催化剂是用于大规模生产聚甘油脂肪酸酯及其他多元醇脂肪酸酯类乳化剂更有效的新方法,具有很强的研究意义和经济价值。另外,邹强^[7]采用离子液体[HSO₃-pmim]⁺[HSO₄]⁻作为催化剂,催化三聚甘油和中碳链脂肪酸进行酯化反应合成中碳链脂肪酸三聚甘油酯,催化性能好,而且重复利用5次之后反应体系的酯化率仍然保持在90%左右,具有良好的重复使用性能。

1.2 酶催化法合成

固体催化剂和离子液体等新型催化剂具有良好的催化性能且可重复使用,应用前景良好,但是应用于合成聚甘油脂肪酸酯的酯化反应仍然需要200℃以上的反应温度,高能耗、最终产品的色泽气味等问题并没有得到很好的解决。近年来,酶催化法合成聚甘油脂肪酸酯受到全世界的广泛关注,该方法反应条件温和(反应温度通常低于100℃),酶催化剂具有很高的选择性,副反应少、产品质量好、安全性高^[8-10]。

肖伊莎等^[11]以工业油酸和低聚甘油为原料,经磷脂酶A1催化酯化制备低聚甘油脂肪酸酯,反应温度45℃,加酶量1.6%(占底物总质量),加水量4%(占底物总质量),底物摩尔比1:1,反应时间12h,酯化率可达56.6%。Wan等^[12]以脂肪酶Lipozyme 435作为催化剂,在无溶剂体系中催化油酸和低聚甘油进行酯化反应制备低聚甘油脂肪酸酯,反应时间4.5h,反应温度90℃,酶用量2%(占底物总质量),酯化率可达95%以上。Peng等^[1]分别采用长碳脂肪酸、中碳脂肪酸和短碳脂肪酸为原料,使用脂肪酶Lipozyme 435作为催化剂,在无溶剂体系中与聚甘油进行酯化反应制备不同碳链长度的聚甘油脂肪酸酯,反应温度约为84℃,反应时间6h,酯化率67%~72%。Wang等^[13]采用月桂酸甲酯与十聚甘油通过脂肪酶(novozym 435)催化进行酯交换反应,制备十聚甘油月桂酸酯,反应温度为65℃,最优条件下月桂酸甲酯的转化率为84.4%。

2 聚甘油脂肪酸酯的性质

2.1 安全性

1978年联合国粮农组织、世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)制定了聚甘油脂肪酸酯的每日允许摄入量(ADI值)为25mg/(kg体质量)。2017年,欧洲食品安全局(EFSA)食品添加剂专家组对聚甘油脂肪酸酯作为食品添加剂的安全性重新进行了评估。聚甘油脂肪酸酯在胃肠道中几乎可完全水解为聚甘油与脂肪酸,在现有的研究中没有发现聚甘油和脂肪酸有任何不良反应。在短期亚慢性或慢性毒性研究中也未观察到聚甘油脂肪酸酯具有副作用,测试的最高剂量分别为9000mg/(kg体质量)和2500mg/(kg体质量)。基于现有的研究结果,也未发现聚甘油脂肪酸酯具有遗传毒性和生殖毒性。因此,专家组认为聚甘油脂肪酸酯作为食品添加剂在目前的使用量和使用范围内不存在安全问题,不需要规定ADI值^[14]。

2.2 表界面性质

聚甘油脂肪酸酯分子结构中的脂肪酸残基部分作为亲油基,聚甘油骨架上的游离羟基作为亲水基,具有优良的表面活性,可显著降低水溶液的表面张力以及油水界面张力,从而产生乳化、泡沫、去污等性能。

Kato等^[15]研究了一系列不同聚甘油聚合度(分别为2、3、4和5)的聚甘油单月桂酸酯的表面活性。结果表明,聚甘油单月桂酸酯的临界胶束浓度

(critical micelle concentration, CMC) 随着甘油聚合度增加而线性增加,其临界胶束浓度时的最低表面张力(γ_{CMC})也从 27.7 mN/m 线性增加到 39.6 mN/m。另外,聚甘油单月桂酸酯的起泡性能也随着甘油聚合度的增加而增强,同时具有优良的泡沫稳定性。聚甘油单月桂酸酯的油/水界面张力(玉米油作为油相)随着甘油聚合度的增加先减小后增大,其中三聚甘油单月桂酸酯的界面张力最低,为 1.7 mN/m。聚甘油单月桂酸酯的去污性能与油/水界面张力存在相关性,随着甘油聚合度的增加先增大后减小,三聚甘油单月桂酸酯的去污效率最高为 96.7%。

Kumar 等^[16]研究了二聚甘油脂肪酸酯的表面活性,与双酯相比,二聚甘油单脂肪酸酯降低水溶液表面张力的能力更强,乳化性以及泡沫性能更优良。当酯化度相同时,短链脂肪酸酯比长链脂肪酸酯显示出更好的表面活性。与二聚甘油单硬脂酸酯相比,二聚甘油单油酸酯的亲脂部分存在的双键使其乳化稳定性降低。由于疏水碳链中存在羟基,二聚甘油蓖麻油酸酯的泡沫性能较弱。

一种商业化聚甘油脂肪酸酯(PGE 55),是由二聚甘油脂肪酸酯、三聚甘油脂肪酸酯和四聚甘油脂肪酸酯组成的混合物,其中脂肪酸碳链为硬脂酸和棕榈酸。Gupta 等^[17]研究了 PGE 55 的表面张力随浓度的变化情况,在 $1.7 \times 10^{-4} \sim 7 \text{ mol/L}$ 浓度内,其表面张力基本保持不变,约为 40 mN/m,说明 PGE 55 的临界聚集浓度(CAC)小于 $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2.3 乳化性

聚甘油脂肪酸酯的乳化性与其亲水亲油平衡值(hydrophile lipophilic balance, HLB 值)有关,根据甘油的聚合度、脂肪酸碳链长度以及酯化度的不同,其 HLB 值可为 2~16,即可作为亲水性乳化剂,也可作为亲油性乳化剂。Peng 等^[1]研究了长碳链脂肪酸聚甘油酯、中碳链脂肪酸聚甘油酯和短碳链脂肪酸聚甘油酯的乳化性,结果表明乳化剂的碳链越长、添加量越大,其乳化稳定性越好。其中,由长碳链脂肪酸聚甘油酯作为乳化剂制备的乳液平均粒径最小,具有最佳的稳定性。

Shikhaliev 等^[2]研究了一系列不同碳链长度、不同酯化度的聚甘油脂肪酸酯的乳化性,结果表明乳化性与聚甘油脂肪酸酯的碳链长度和酯化度均呈非线性关系,其中辛酸、癸酸、月桂酸和肉豆蔻酸的三酯、四酯混合物具有较好的乳化效果。形成的乳液类型与油水比例和乳化剂的 HLB 值有关,当油水比为 4:1 时,所有聚甘油脂肪酸酯均形成 O/W 型乳

液;当油水比为 1:1 时,HLB 值高于 9 的聚甘油脂肪酸酯(单酯、双酯及部分三酯和四酯)形成 O/W 型乳液,而 HLB 值低于 9 的聚甘油脂肪酸酯(七酯及部分三酯和四酯)形成 W/O 型乳液。

由樟树籽仁油制备的中碳链脂肪酸三聚甘油酯的乳化性与油水比和乳化剂的浓度有关,当乳化剂浓度一定时,其乳化性随着水相比例的增加先增加后减小,油水比为 4:6 时,中碳链脂肪酸三聚甘油酯的乳化能力最强;当油水比一定时,中碳链脂肪酸三聚甘油酯的乳化能力随着乳化剂浓度增加而增大^[7]。

2.4 抑菌性

除了具有优良的乳化性能之外,聚甘油脂肪酸酯还具有较强的抑菌作用,能有效抑制细菌、酵母等真菌的生长。Yamazaki 等^[18]研究了植物精油与乳酸链球菌肽、二聚甘油脂肪酸酯对单核细胞增生李斯特菌的抑菌活性。在不同碳链长度的二聚甘油脂肪酸酯中,二聚甘油单月桂酸酯对单核细胞增生李斯特菌的抑菌活性最高,其次是二聚甘油单肉豆蔻酸酯和二聚甘油单癸酸酯,二聚甘油单棕榈酸酯在质量分数小于等于 0.04% 时,对单核细胞增生李斯特菌没有抑制效果。同时,乳酸链球菌肽和二聚甘油脂肪酸酯与植物精油复配使用,能增强植物精油的抑菌活性,从而可减少食品中防腐剂的添加量。

周星^[3]研究了中碳链脂肪酸聚甘油酯(月桂酸聚甘油酯和癸酸聚甘油酯)对常见细菌(大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌)、常见真菌(酿酒酵母和黑曲霉)的抑制效果,结果表明所有指示菌对月桂酸聚甘油酯和癸酸聚甘油酯均有敏感性,且癸酸聚甘油酯的抑菌性优于月桂酸聚甘油酯。中碳链脂肪酸聚甘油酯对真菌的抑制效果优于细菌,对革兰氏阳性菌的抑制效果优于革兰氏阴性菌,对酿酒酵母的抑制效果最佳。抑菌机理的研究结果表明,经中碳链脂肪酸聚甘油酯处理后,指示菌细胞膜的通透性均有不同程度的增加,同时细胞内蛋白质和核酸类物质均有不同程度的泄漏。

聚甘油脂肪酸酯的抑菌性与其碳链长度有关,中碳链脂肪酸聚甘油酯($C_{10} \sim C_{14}$)具有较好的抑菌效果,因此中碳链脂肪酸聚甘油酯既是一种优良的食品乳化剂,又是一种高效、安全的食品防腐剂。

3 聚甘油脂肪酸酯的应用

3.1 功能性成分的包载与递送

聚甘油脂肪酸酯结构多样,由于甘油聚合度、脂

肪酸碳链长度以及酯化度不同,其性质各异,HLB值变化范围大,既可作为O/W型乳化剂,也可作为W/O型乳化剂,还可形成多重乳状液。因此,在药物以及食品、化妆品功能性成分的包载和递送方面具有广阔的应用前景。聚甘油脂肪酸酯作为乳化剂,中碳链三脂肪酸甘油酯作为油相,在乙醇、1-丙醇等短链醇作为助表面活性剂的条件下,能形成稳定的微乳液,可用于胰岛素等蛋白质类药物的包载和递送^[19]。

Yamagata等^[20]以二聚甘油单硬脂酸酯、四聚甘油单肉豆蔻酸酯、四聚甘油二硬脂酸酯、四聚甘油三棕榈酸酯等11种不同甘油聚合度、不同碳链长度以及不同酯化度的聚甘油脂肪酸酯为基质,以干扰素- α 作为模型蛋白质,开发了基于聚甘油脂肪酸酯的新型蛋白质递送体系。体外释放研究结果表明,该递送体系可实现蛋白质的缓释,并保证蛋白质在缓释期间的稳定性,从而提高蛋白质的生物利用度。Shima等^[21]以十聚甘油单月桂酸酯等聚甘油脂肪酸酯作为亲水性乳化剂,六聚甘油聚蓖麻油酸酯作为亲油性乳化剂,制备了W/O/W型乳液,可作为亲水性药物或其他活性成分的包载递送体系。

聚甘油脂肪酸酯作为非离子乳化剂制备稳定的O/W纳米分散体系,用于包载脂溶性的功能性营养物质 β -胡萝卜素。研究表明甘油聚合度的增加可以得到较小粒径且更稳定的纳米分散体系,同时脂肪酸碳链的长度也对分散体系的粒径和稳定性有影响,其中十聚甘油单月桂酸酯作为乳化剂的纳米分散体系具有最佳的稳定性^[22]。类似地,十聚甘油单月桂酸酯作为乳化剂制备的微乳液用于包封 β -谷甾醇和 γ -谷维醇,具有良好的稳定性和较高的包封率^[23]。神经酰胺AP是皮肤角质层脂质的组成部分,有助于恢复老化及受损皮肤的屏障功能,但由于其水溶性差,而且较难渗透进入角质层,因此常规剂型的神经酰胺AP的有效性非常有限。以聚甘油脂肪酸酯作为乳化剂制备包载神经酰胺AP的微乳液,与传统亲水性乳霜相比,可显著提高神经酰胺AP的体外释放及渗透性^[24]。

3.2 油脂结晶调节

油脂存在同质多晶现象,即存在多种同质多晶型,不同的同质多晶体具有不同的性质,合适的同质多晶体对于油脂加工来说非常重要。聚甘油脂肪酸酯结构丰富,不同的聚甘油脂肪酸酯对于油脂结晶调节作用不尽相同。Sakamoto等^[25]研究了十聚甘油十山嵛酸酯(HLB值为2.3)和十聚甘油七山嵛酸

酯(HLB值为4.3)对棕榈油结晶的影响,结果表明添加1%的聚甘油十山嵛酸酯的棕榈油晶体较小,而晶体数量大于没有添加聚甘油脂肪酸酯的棕榈油晶体的数量,表明聚甘油十山嵛酸酯可以促进棕榈油晶核的形成,但是抑制晶体的生长。

类似的研究结果表明^[26],聚甘油混合脂肪酸酯(PGEmix-8,HLB值为1.6)对棕榈油的结晶有显著的影响,而且效果随着聚甘油脂肪酸酯的添加量变化而变化。当PGEmix-8添加量为0.1%~0.5%(质量分数)时,对于棕榈油晶核的形成没有显著的影响,但是对晶体的生长速率有明显的抑制作用。当PGEmix-8添加量为0.7%(质量分数)时,对棕榈油晶核的形成具有明显的促进效果。然而快速成核并不意味着晶体生长更快,高浓度的PGEmix-8对棕榈油晶体的生长也有着明显的抑制作用,且比低浓度的抑制作用更强。从晶体的微观形貌可以看出,添加0.7%的PGEmix-8时,棕榈油晶体更小,尺寸更均匀。

含有高浓度脂肪酸双甘油酯(diacylglycero, DAG)的液态油通常比主要成分为脂肪酸三甘油酯的油在低温冷藏时更容易产生沉淀,出现浑浊现象,这在实际应用中是需要避免的。Saitou等^[27]研究发现添加含有棕榈酸和油酸残基的聚甘油脂肪酸酯(添加量为0.2%)可以有效抑制富含DAG的液态油的结晶现象。

3.3 面包烘焙调理剂和柔软剂

聚甘油脂肪酸酯用作面包制作过程中的面团调理剂和面包柔软剂,可使面包蓬松、柔软。Garti等^[28]研究发现聚甘油脂肪酸酯可以增加面包的体积,而且添加聚甘油月桂酸酯时比聚甘油硬脂酸酯和聚甘油油酸酯更多地增加了面包的体积。Miyamoto等^[29]研究了6种不同碳链长度的十聚甘油单脂肪酸酯对面团性质和烘焙的影响。与脂肪酸单甘油酯相比,添加十聚甘油单脂肪酸酯显著提高了发酵面团的气体保持能力和面包的体积,但是随着碳链长度增加,这种效果减弱。通过显微镜观察发酵面团发现,添加十聚甘油单脂肪酸酯后面筋基质变厚,并且大部分淀粉颗粒被面筋基质充分覆盖。结果表明,十聚甘油单脂肪酸酯可作为生面团调理剂,促进面筋的形成,并且可作为柔软剂防止面包变得紧实。

3.4 起泡和稳泡作用

泡沫的产生和稳定是食品工业中的重要问题。在很多产品中,例如冰淇淋、面包和蛋糕等,气泡的产生可获得理想的质地和密度。聚甘油脂肪酸酯具

有其他食品乳化剂少有的优良起泡和稳泡性能,在食品加工过程中可产生独特的气泡组织,起到良好的充气作用。比如当它用在酵母起发的烘焙食品中时,能有效增大烘烤面积,从而有效改善烘焙食品的品质。聚甘油脂肪酸酯与脂肪酸单甘酯复配,具有优良的起泡和泡沫稳定性,在食品工业尤其是烘焙食品中具有广阔的应用前景^[30]。

大多数液体泡沫是非平衡体系,因此泡沫具有固有的不稳定性,直到空气和水相完全分离才可达到平衡状态,泡沫的不稳定过程包括聚结、奥斯特瓦尔德熟化和排液等。Curschellas 等^[31]研究了聚甘油脂肪酸酯 PGE 55 在稀溶液中泡沫的聚结现象,结果表明 PGE 55 泡沫对奥斯特瓦尔德熟化过程具有显著的稳定性。另外,还研究了 PGE 55 在不同离子条件下的泡沫稳定机制,主要是通过增强气/液界面膜,以及 PGE 55 在泡沫的间隙区域内的自组装,而达到稳定泡沫的目的^[32]。

4 总结与展望

聚甘油脂肪酸酯来源天然、生物降解性好、安全性高,而且具有品种多样、多功能、性质可调节等优势,可满足多种应用需求,应用范围广,符合食品乳化剂绿色、安全、功能化的发展趋势,具有广阔的应用前景。目前工业上生产聚甘油脂肪酸酯主要采用以无机碱作为催化剂的传统化学合成工艺,存在高能耗、高污染、产品质量差等缺点,已不能满足可持续发展的要求。而基于固体催化剂、离子液体以及脂肪酶的绿色合成工艺还处于实验室研究阶段,与产业化相关的关键技术问题尚有待解决。聚甘油脂肪酸酯的结构变化丰富,对于其构效关系、应用基础性能的研究还不够深入和全面。聚甘油脂肪酸酯的性质与应用的相关基础理论还不够明确,比如乳化稳定机理、泡沫稳定机理、抑菌机理及其与淀粉、蛋白质等食品组分的相互作用机制等均有待进一步深入研究,以期聚甘油脂肪酸酯在食品、化妆品、医药等领域的应用提供理论支持。

参考文献:

- [1] PENG B, XIONG C Y, HUANG Y, et al. Enzymatic synthesis of polyglycerol fatty acid esters and their application as emulsion stabilizers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(30): 8104–8113.
- [2] SHIKHALIEV K S, STOLPOVSKAYA N V, KRYSIN M Y, et al. Production and emulsifying effect of polyglycerol and fatty acid esters with varying degrees of esterification[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2016, 93(10): 1429–1440.
- [3] 周星. 中碳链脂肪酸聚甘油酯的制备和性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
ZHOU X. Preparation and properties of medium-chain polyglycerol fatty acid esters[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.
- [4] USHA H S, MAITRA S. Synthesis characterization and application of polyglycerol esters of fatty acids: biodegradable surfactants[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 37(1): 41–47.
- [5] 聂蓉蓉. 中碳链脂肪酸聚甘油酯的制备[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
NIE R R. Preparation of medium-chain polyglycerol fatty acid esters[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [6] MÁRQUEZ-ALVAREZ C, SASTRE E, PÉREZ-PARIEN-TE J. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources[J]. *Topics in Catalysis*, 2004, 27(1): 105–117.
- [7] 邹强. 中碳链脂肪酸三聚甘油酯绿色合成及乳化性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
ZOU Q. Green synthesis and emulsification properties of medium-chain triglycerol fatty acid esters [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.
- [8] 万分龙, 滕英来, 汪勇, 等. 二聚甘油亚油酸酯的分离纯化及其性质分析[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(1): 59–64.
WAN F L, TENG Y L, WANG Y, et al. Separation, purification, and characterization of diglycerol linoleic acid esters[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(1): 59–64.
- [9] MARTÍNEZ M, OLIVEROS R N, ARACIL J. Synthesis of biosurfactants: enzymatic esterification of diglycerol and oleic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(11): 6609–6614.
- [10] GARCÍA E, FERRARI F, GARCÍA T, et al. Optimization of the enzymatic esterification of diglycerol and lauric acid[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2001, 4(3): 257–262.
- [11] 肖伊莎, 汪勇, 张广文. 响应面法优化无溶剂体系磷脂酶 A1 催化酯化制备低聚甘油酯的研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(20): 191–194, 198.
XIAO Y S, WANG Y, ZHANG G W. Optimization of preparation of polyglycerol fatty acid ester catalyzed by phospholipase A1 in a solvent free system using response surface methodology [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(20): 191–194, 198.

- [12] WAN F L, TENG Y L, WANG Y, et al. Optimization of oligoglycerol fatty acid esters preparation catalyzed by lipozyme 435[J]. *Grasas Y Aceites*, 2015, 66(3): 1–12.
- [13] WANG W Y, LIU C Y, ZHANG G J, et al. Green synthesis of decaglycerol laurates by lipase-catalyzed transesterification of methyl laurate with decaglycerol[J]. *Journal of Chemistry*, 2019(1): 1–7.
- [14] YOUNES M, AGGETT P, AGUILAR F, et al. Re-evaluation of polyglycerol esters of fatty acids (E 475) as a food additive[J]. *EFSA Journal*, 2017, 15(12): 5089.
- [15] KATO T, NAKAMURA T, YAMASHITA M, et al. Surfactant properties of purified polyglycerolmonolaurates[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2003, 6(4): 331–337.
- [16] KUMAR T N, SASTRY Y S R, LAKSHMINARAYANA G. Preparation and surfactant properties of diglycerol esters of fatty acids[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1989, 66(1): 153–157.
- [17] GUPTA M, HOOGHTEN R V, FISCHER P, et al. Limiting coalescence by interfacial rheology: over-compressed polyglycerol ester layers[J]. *Rheologica Acta*, 2016, 55(7): 537–546.
- [18] YAMAZAKI K, YAMAMOTO T, KAWAI Y, et al. Enhancement of antilisterial activity of essential oil constituents by nisin and diglycerol fatty acid ester[J]. *Food Microbiology*, 2004, 21(3): 283–289.
- [19] HO H O, HSIAO C C, SHEU M T. Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1996, 85(2): 138–143.
- [20] YAMAGATA Y, IGA K, OGAWA Y. Novel sustained-release dosage forms of proteins using polyglycerol esters of fatty acids[J]. *Journal of Controlled Release*, 2000, 63(3): 319–329.
- [21] SHIMA M, KOBAYASHI Y, KIMURA Y, et al. Effect of the hydrophilic surfactants on the preparation and encapsulation efficiency in coarse and fine W/O/W type emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 238(1–3): 83–90.
- [22] TAN C P, NAKAJIMA M. Effect of polyglycerol esters of fatty acids on physicochemical properties and stability of β -carotene nanodispersions prepared by emulsification/evaporation method[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, 85(1): 121–126.
- [23] KHALID N, KOBAYASHI I, NEVES M A, et al. Encapsulation of β -sitosterol plus γ -oryzanol in O/W emulsions; formulation characteristics and stability evaluation with microchannelemulsification[J]. *Food and Bioprocesses Processing*, 2017, 102: 222–232.
- [24] SAHLE F F, METZ H, WOHLRAB J, et al. Polyglycerol fatty acid ester surfactant-based microemulsions for targeted delivery of ceramide AP into the stratum corneum: formulation, characterisation, *in vitro* release and penetration investigation[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2012, 82(1): 139–150.
- [25] SAKAMOTO M, MARUO K, KURIYAMA J, et al. Effects of adding polyglycerol behenic acid esters on the crystallization of palm oil[J]. *Journal of Oleo Science*, 2003, 52(12): 639–645.
- [26] SAW M H, HISHAMUDDIN E, CHONG C L, et al. Effect of polyglycerol esters additive on palm oil crystallization using focused beam reflectance measurement and differential scanning calorimetry[J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 277–284.
- [27] SAITOU K, HOMMA R, KUDO N, et al. Retardation of crystallization of diacylglycerol oils using polyglycerol fatty acid esters[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2014, 91(5): 711–719.
- [28] GARTI N, ASERIN A. Evaluation of polyglycerol fatty acid esters in the baking of bread[J]. *Bakers Digest*, 1981, 55: 19–21.
- [29] MIYAMOTO Y, SAKAMOTO M, MAEDA T, et al. Application of polyglycerol mono-fatty acid esters to improve breadmaking[J]. *Food Science and Technology Research*, 2005, 11(1): 19–25.
- [30] RICHARDSON G, BERGENST HL B, LANGTON M, et al. The function of α -crystalline emulsifiers on expanding foam surfaces[J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(4): 655–663.
- [31] CURSCHELLAS C, GUNES D Z, DEYBER H, et al. Interfacial aspects of the stability of polyglycerol ester covered bubbles against coalescence[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(46): 11620–11631.
- [32] CURSCHELLAS C, KOHLBRECHER J, GEUE T, et al. Foams stabilized by multilamellar polyglycerol ester self-assemblies[J]. *Langmuir*, 2013, 29(1): 38–49.

Effects of Oat β -Glucan on Emulsifying and Gel Properties of Myofibrillar Protein

JIANG Shuai^{1,2}, CAO Chuan'ai¹, KANG Hui¹, KONG Baohua¹, LIU Qian^{1,*}

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. College of Food Science and Technology/National Center of Meat Quality and Safety Control, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Different concentrations of oat β -glucan (0, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% and 1.0%) were added to pork myofibrillar protein. The effects of oat β -glucan on the emulsifying properties and gel properties of myofibrillar protein were studied. The emulsifying properties included the emulsifying activity, emulsifying stability, particle size distribution and zeta potential. The gel properties included water holding capacity, gel strength, whiteness, internal water distribution, rheological properties and microstructure. The experimental results demonstrated that the emulsifying activity, stability and absolute value of zeta potential of myofibrillar protein were significantly increased, and the particle size was decreased with the increase of oat β -glucan addition ($P < 0.05$). Meanwhile, the addition of oat β -glucan significantly increased the water holding capacity, gel strength and whiteness ($P < 0.05$). Oat β -glucan could remarkably shorten the relaxation time of the gel, and the peak area percentage of immobilized water was significantly increased. The gel storage modulus and loss modulus at the end of heating were significantly increased with the increase of oat β -glucan addition ($P < 0.05$). Scanning electron microscopy revealed that the gel network of the loose protein gel became dense and uniform with the addition of oat β -glucan. The addition of oat β -glucan could enhance the emulsification of the myofibrillar protein by forming a protective film on the surface of the protein to inhibit the droplets aggregation, and improve the gel properties by interacting with the myofibrillar protein during heating. The above results revealed that addition of 1.0% oat β -glucan had the best effect on the emulsification and gelation of myofibrillar protein.

Keywords: oat β -glucan; myofibrillar protein; meat product; emulsifying properties; gel properties

(责任编辑:张逸群)

(上接第 6 页)

Research Progress on Synthesis, Properties and Application of Polyglycerol Fatty Acid Ester Emulsifiers

XU Baocai, ZHANG Jieying, ZHANG Guiju, CHEN Fangli, ZHAO Feifei

(School of Light Industry Science and Technology/Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Polyglycerol fatty acid ester is a safe, efficient, and multifunctional non-ionic emulsifier, which is widely used in food, cosmetics, medicine, and other fields. In recent years, many studies had focused on the synthesis, properties, and applications of polyglycerol fatty acid ester emulsifiers. The synthetic methods of polyglycerol fatty acid esters via chemical synthesis and enzymatic synthesis were summarized. The essential properties of polyglycerol fatty acid esters such as safety, surface interfacial properties, emulsifying properties, and bacteriostatic properties were introduced. The application on the encapsulation and delivery of functional ingredients, the regulation of oil crystallization, dough conditioners and softeners, and foam properties in the food industry were described. Moreover, the prospects for future research directions were presented.

Keywords: polyglycerol fatty acid ester; food emulsifier; chemical synthesis; enzymatic synthesis; surface and interface properties; emulsifying property; antibacterial activity

(责任编辑:檀彩莲)