#### 食品添加剂

# 乳化剂

#### **Emulsifieres**

熟悉食品乳化剂概念、作用原理及HLB值概念,掌握常见食品乳化剂的基本特性及应用,了解食品乳化剂的应用现状。

#### 一、乳化和乳化剂的基本理论

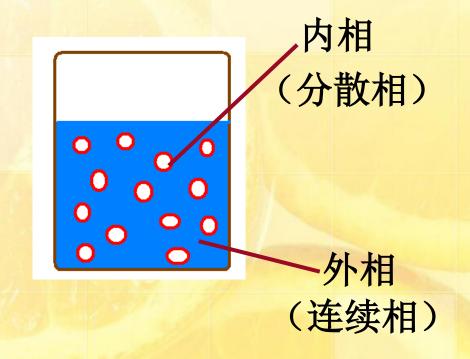
- •食品乳化剂的概念
- •乳化现象 •乳化液的类型
- •乳化剂的作用 •HLB值
- •乳化剂分子结构特点与性能
- •HLB值与乳化剂的使用

### 1.1食品乳化剂概念

添加于食品后可显著降低油水两相界面张力,使互不相溶的油(疏水性物质)和水(亲水性物质)形成稳定乳浊液的食品添加剂,也称为表面活性剂。

# 美国FDA的定义

能使某乳浊体中 的组成相,改变表面 张力,使成为均匀分 布成乳状液的物质。















水 蛋白质 腊肪

乳化剂

改善

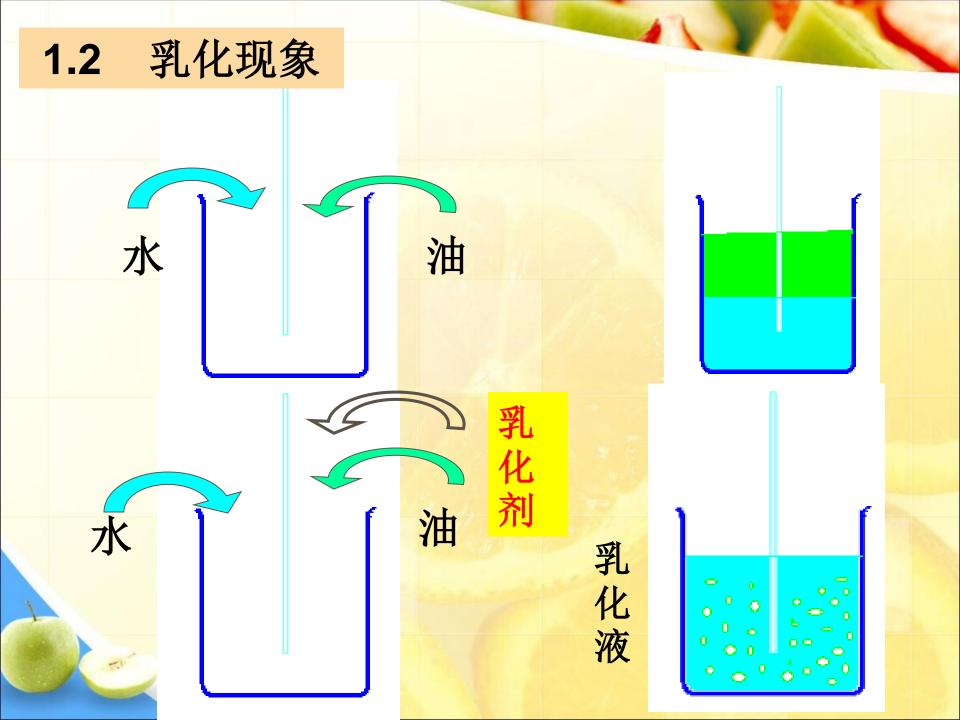
水乳蛋脂糖

食品的"形"和质构

各组分的物理性质

食品组织状态

食品加工工艺性能



这些微小的油滴较连成一片的油相具有高得多的能量。这种能量 (也称为表面能或表面张力)同表面 平行,并阻碍油滴的分布。

反抗表面张力必须要做功, 所消耗的功W与表面积增 $\Delta F$ 和 表面张力 $\delta$ 成比例,

即 $\mathbf{W} = \Delta \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\delta}$ 。

### 界面张力

# 使物体保持最小表面积的趋势



10ml油

分散

0.1µm

小油滴

面积 300m<sup>2</sup>

100万倍

## 机械能制备乳状液

一种乳状液对于机械的、热的和时 间的影响都应有足够的稳定性。

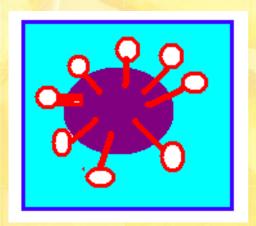
- •内相分散的程度
- •界面膜的质量

• 外相的黏度

- •相体积比
- •两相的相对密度

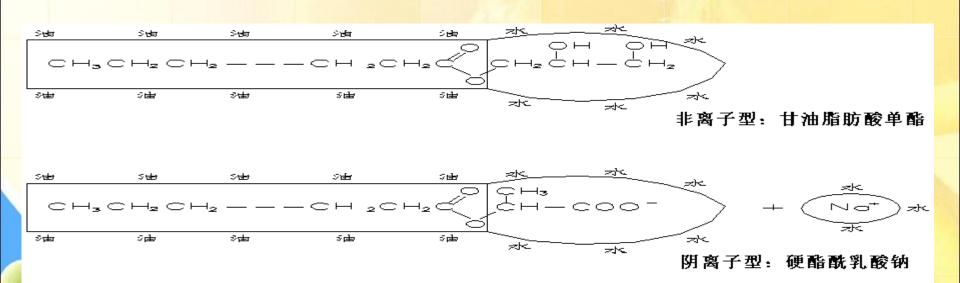
# 1.3 乳化剂的作用

- 降低界面张力
- 在分散相表面形成保护膜
- 形成双电层



#### 1.4 乳化剂分子结构特点

- 亲水基是溶于水或能被水湿润的基团,一般含有一0H、一0Na, 一0SO<sub>3</sub>Na、聚乙烯醇基、聚醇基、磷酸盐等;
- **亲油基**可与油脂互溶,一般含有长链烷基,RC00一,RC0NH一,RC0一,RC0一,RC0一,RC0一,RC0一,RC0NH一,RC0一,RC0 + RC0 + RC0



#### 1.5 乳浊液的类型

- 一 如果油分散在水中,油是分散相,水是分散介质,称为油/水型乳浊液(0/W);如牛奶,豆奶等。
- 一 如果水分散在油中,水是分散相,油是分散介质,称为水/油型乳浊液(W/O);如人造奶油等。

多重型(A/O/W)型

#### 1.6 决定乳化剂的两亲特性因素

乳化剂的亲水性

亲水基的种类

亲油基的种类

脂肪基带脂烃链的芳香基

芳香基 带弱亲水基的亲油基

分子结构与相对分子量



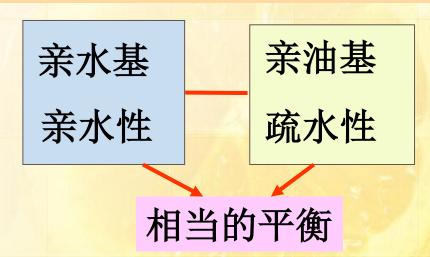
#### 分子结构

亲油基和亲水基与所亲合的基团结构越相似,则他们的亲合性越好。

亲水基位置在亲油基链一端的乳化剂比亲水基靠近亲油基链中间的乳化剂亲水性要好。

#### 1.7 HLB值

乳化剂的亲水亲油平衡值 (Hydrophilic Lipophilic Balance)



HLB值表示乳化剂的亲水性

# (HLB)值测定

通过乳化标准油实验来测定

标准

石蜡(HLB=0)

油酸钾 (HLB=20)

十二烷基硫酸钠(HLB=40)

规定

亲油性100%乳化剂

其HLB为0

亲水性100%乳化剂

其HLB为20

20等分

HLB值越高表明乳化剂亲水性越强,反之亲油性越强。

#### HLB值计算

#### 差值式

HLB= 亲水基的亲水性—亲油基疏水性

比值式

HLB=

亲水基的亲水性

亲油基憎水性

复合乳化剂

$$\frac{\mathsf{HLB}_{\mathsf{A}} \times \mathsf{m}_{\mathsf{A}} + \mathsf{HLB}_{\mathsf{B}} \times \mathsf{m}_{\mathsf{B}}}{\mathsf{m}_{\mathsf{A}} + \mathsf{m}_{\mathsf{B}}}$$

# HLB值与乳化剂的使用

HLB值	适用性	作用	
1.5~3	消泡性	消泡作用	
3.5~6	水/油型乳化剂	乳化作用(W/O)	
7~9	润滑剂	润湿作用	
8~18	油/水型乳化剂	乳化作用(O/W)	
13~15	洗涤剂 (渗透剂)	去污作用	
15~18	溶化剂	增溶作用	

甘油单油酸酯	3.4
甘油单硬脂酸酯	3.8
甘油单月桂酸酯	5.2
二乙酰化甘油单硬脂酸酯	3.8
二乙酰化酒石酸单甘油酯	8.0
聚氧化乙烯甘油单硬脂酸酯	13.1
山梨醇酐单油酸酯(司盘80)	4.3
山梨醇酐单硬脂酸酯(司盘60)	4.7
山梨醇酐单月桂酸酯 (司盘20)	8.9
山梨醇酐三油酸酯(司盘85)	1.8
山梨醇酐三硬脂酸酯(司盘65)	2.1

#### 基于HLB值 乳状液的制备

- 1. 乳化剂溶于水中,在激烈搅拌下加入油,先生成o/w型乳液,若欲得w/o型乳液,则继续加油至发生相变。
- 2. 乳化剂溶于加热的油中,加入水,开始得到w/o型乳液,再继续加水可得o/w型乳液。
  - 3. 轮流加液法。每次取少量油和水,轮流加入乳化剂

间歇式乳化法

连续式乳化法

乳化液的后处理

相的乳化

### 间歇式乳化法

乳化剂在油中法

先将溶有乳化剂的油类加热,然后在搅拌条件下加入温水,开始为W/O型的乳化液,再继续加水可得O/W型的。

乳化剂在 水中法 将乳化剂先溶于水,在搅拌中将油加入,此发先O/W型乳化液,若欲得W/O型乳化液则继续加入油至相转变。

轮流加 液法 按每次只取少量油或水,轮流加入。这种交替加入法特别适用于制造油含量高O/W型乳化液。

# 连续式乳化法

加热的油相

水相

连续

乳化设备

混合喷嘴

高剪切均质泵

螺杆式 高剪切 均质泵

离心式 高剪切 均质泵

#### 乳化液的后处理

# 高压均质

经过上述乳化设备乳化后的乳化液, 其粒径的大小以及粒子分布对于一些要求 比较高的乳化液是不够的,还必须对乳化 液进行高压均质。

高压均质可以使分散相粒子变得非常小,使乳化液均匀、细腻。

### 均质后脂肪球直径

•有足够的蛋白质和乳化剂

均质后脂肪球直径变小,其表面积增加,同时也增加脂肪球表面的蛋白质及乳化剂的吸附量,使脂肪密度增大,上浮能力变小,即球径越小,乳化液越稳定。

#### •没有足够的蛋白质和乳化剂

没有足够的蛋白质和乳化剂去"修补"增加的表面积,在不利条件下,均质不但不会使脂肪球更微细化,乳化液更稳定,反而会导致已经微细化分布的油脂粒子聚集成堆,造成乳化液失稳。

### 二、乳化剂在食品中的作用机制

- •乳化剂与食品成分之间的作用
- •乳化剂在焙烤食品中的主要作用
- •乳化剂在肉制品加工中的应用





#### 2.1 乳化剂与食品成分之间的作用

- •乳化剂与类脂化合物的作用
- •乳化剂与蛋白质的作用
- •乳化剂与碳水化合物的作用

### 2.1.1 乳化剂与类脂化合物的作用

#### 有水时

与乳化剂相互作用,形成稳定的乳化液。

#### 无水时

阻碍或延缓晶型变化的作用,形成有利于食品感官性能和食用性能所需的晶型。

### 油脂结晶调整剂

α-晶型

次α-晶型

β-初级晶型

乳化剂阻碍或延 缓晶型变化

蔗糖脂肪酸酯; Span60; 甘油单、双乳酸酯; 聚甘 油脂酸酯 β-晶型

熔点最高

能量最低

油脂口感粗糙

入口不滑

### 2.1.2 乳化剂与蛋白质的作用

疏水结合

氢键结合

静电结合

与乳化剂发生作用是固定在多肽链上的氨基酸侧链,而非蛋白质肽链中的肽键。

结合程度与蛋白质结构特征、侧链的 极性、乳化剂的种类以及是否带电荷和体 系的pH值等有关。

# 2.1.3 乳化剂与碳水化合物的作用

疏水作用

氢键作用

多糖

浩

糖苷

单糖

糖苷

双糖

多糖

低聚糖

### 乳化剂与直链淀粉作用

直链淀粉在水中形成α-螺旋结构,内部有疏水作用,乳化剂随其亲水基进入α-螺旋结构内,并利用疏水键与之结合,形成复合物或络合物。这样可以避免直链淀粉链与链之间发生结晶作用。

利用乳化剂与直链淀粉、蛋白质的相互作用和结合形成复合物来达到防老化、软化等。

### 2.2 乳化剂在焙烤食品中的主要作用

- 增加食品组分间的亲和性,降低界面张力,提高 食品质量,改善食品原料的加工工艺性能。
- 使蛋白质网络连接更加紧密,增强面团强度。
- 与淀粉形成络合物,使产品得到较好的瓤结构, 增大食品体积,防止淀粉老化。
- 控制食品中油质的结晶状态,阻止结晶还原,改善善食品口感。
- · 提高食品持水性,使食品更加柔软,增加保鲜性, 延长货架期。

#### 乳化剂在面包类中的应用

#### 促进面筋组织的形成

与面团中的脂类和各种蛋白质形成氢键或络合物,象一条条锁链一样大大强化了面团在和面及醒发时形成的网络结构。

体积增大 富有弹性 柔软不掉渣

口味得到改善

#### 防止老化

面包的不新鲜往往是由于淀粉老化,面包失水引起的,乳化剂能与面团中直链淀粉络合,推迟了淀粉在面团存放时失水而重新结晶所致的发干、发硬,保持产品一定的湿度而使面包柔软保鲜,保持营养价值。

#### 2.3 乳化剂在肉制品加工中的应用

- •能使配料充分乳化,均匀混合,防止脂肪离析
- •提高制品的保水性, 防止制品析水
- ·避免冷却收缩和硬化,改善制品的组织状态,使产品更具弹性
- ·提高产品的嫩度,改善制品的风味,提高产品质量

#### 三、乳化剂的类型及常用的乳化剂

- 我国食品添加剂使用卫生标准(GB2760-2019)批准使用的品种有30种。
- 目前国内外使用量最大的有: 甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨醇 酐脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、酪蛋白酸钠和磷脂等。特别是前两种,因 其安全性高、效果好、价格较便宜而得到广泛的应用。

#### 3.1. 甘油酯及其衍生物

甘油酯是由硬脂酸和过量的甘油在催化剂存在下加热酯化而得或甘油与食用油脂进行酯交换而得的。

СН<sub>2</sub>ОСОВ СНОН СН<sub>2</sub>ОН CH<sub>2</sub>OH CHOCOR CH<sub>2</sub>OH  $\begin{array}{c} \mathsf{CH}_2\mathsf{OCOR} \\ \mathsf{CHOCOR} \\ \mathsf{CH}_2\mathsf{OH} \end{array}$ 

CH<sub>2</sub>OCOR CH OH CH<sub>2</sub>OCOR

单酯

三酯

双酯

是非均一结构的混合物

#### 乳化能力

单酯

具有乳化能力

双酯

1%

三酯

油脂

采用分子蒸馏法提高单酯的含量

#### 甘油酯的成分

- 单酯含量为35~60%
- •双酯含量为35~50%
- •三酯含量为5~20%
- ·游离的甘油和脂肪酸和脂肪酸碱盐各占 1~10%

#### 甘油酯的特性

•HLB值小

•亲油性

乳化剂中使用最普遍的一种,占乳化剂总产量的70%。

全球消耗量14万吨/年;中国为3500吨/年。

#### 单甘酯的用途

•与其他乳化剂配制成面包改良剂

改善面团结构 面包瓤松软 富有弹性

增大体积 制成的面包风味好

不易变硬成碎屑

•与蔗糖酯、吐温类合用制成蛋糕速发油型复配乳化剂

通过"蛋白-单甘酯"复合体的形成,使蛋糕具有容积大、气泡微密均匀等作用。

•在饼干中使油脂以细小的乳化状态分散 防止油脂渗出,提高脆性,改进结构。 易于脱模、模印清晰。

#### •在冰淇淋中

使组织细腻爽滑保持一定的干燥度和膨胀率

有较好的保形性和贮存期间的稳定性

•在人造奶油、奶油、起酥油、花生酱等中

防止分层和油水析出

•在豆奶、椰奶、杏仁露等蛋白饮料中

提高溶解度、分散性和稳定性

•在糖果、巧克力中

防止油脂分离和防潮性 减少变形

防止粘牙 提高巧克力的脆性

# 3.2 蔗糖脂肪酸酯 (蔗糖酯, SE)

由蔗糖和脂肪酸(主要是硬脂酸、棕榈酸和油酸、月挂酸)酯化而成。

单酯

双酯

三酯

蔗糖酯的商品是由多种脂肪酸和不同酯化 度(某一种为主)和不同位置异构体等组成的混 合体。

- LD<sub>50</sub>: 大鼠口服: 39g/kg GRAS
- ADI:  $0 \sim 10 \text{mg/kg}$
- 面包、蛋糕可防止老化: 0.2~0.5%(小麦粉)(HLB应大于11)
- 冰淇淋、起酥油: 应使用低HLB值的蔗糖酯。0.1~0.3%

#### 性状

- 无色至微黄色稠厚凝胶、软质固体或白色至黄褐色粉末,视脂肪酸种 类和酯化程度而异。
- 无臭或微臭(未反应的脂肪酸)。
- ▶ 微溶于水。溶于乙醇。
- 单酯溶于温水,双酯难溶于水。
- 能减小表面张力。
- ▲ 水溶液有粘性,并有湿润性。对油和水有良好的乳化作用。
- 根据不同的脂肪酸所生成的酯,以及单酯、双酯、三酯的比例不同, 蔗糖脂肪酸酯的HLB值可在极宽的范围内调节(3~15),远远超过其他种 类乳化剂的调节范围。

HLB

3~15

单酯

双酯

三酯

10~16

7~10

3~7

商品名称	化学名称	单酯含量 / %	HLB值	
S-1570	蔗糖硬脂酸酯	70	15	
S-1170	蔗糖硬脂酸酯	55	11	
S-970	蔗糖硬脂酸酯	50	9	
S-770	蔗糖硬脂酸酯	40	7	
S-370	蔗糖硬脂酸酯	20	3	
P-1570	蔗糖软脂酸 <mark>酯</mark>	70	15	
O-1570	蔗糖油酸酯	70	15	

性质	状态	软化温度 /℃	酯	分布/%	HLB值
品名			单酯	双酯和三酯	
S-170	粉状		1	99	1
S-370	粉状	62~65	20	80	3
S-770	粉状	58~62	40	60	7
S-970	粉状	54~58	50	50	9
S-1670	粉状		75	25	16
P-1570	粉状	46~52	70	30	15
O-1570	液体	The Lane	70	30	15

#### 用途

#### 乳化剂、水果保鲜剂、湿润剂、品质改进剂

- 1. 用于肉制品、鱼糜制品,使用HLB值1~16的制品,可改善水分含量及制品的口感,用量0.3%~1.0%。
- 2. 用于面包、蛋糕等焙烤食品,使用HLB值11以上的制品,用量为面粉的0.2%~0.5%,可增加面团的柔韧性,增大制品体积,使气孔细密、均匀,质地柔软,防止老化。
- 3. 用于巧克力可抑制结晶、降低粘度,使用HLB值3~9的制品,用量为0.2%~1.0%。
- 4. 用于禽、蛋、水果、蔬菜的涂膜保鲜,具有抗菌作用,保持果蔬新鲜,延长储存期,使用HLB值5~16的制品,用量为0.3%~2.5%。
- 5. 此外,还可用于豆奶、冷冻食品、沙司、饮料、米饭、面条、方便面、 、饺子、酱油、果酱等。



GB2760-2019



蔗糖脂肪酸酯 CNS 号 10.001 sucrose esters of fatty acid INS 号 473

功能 羽化剂

切能 乳化剂 食品分类号	食品名称	最大使用量/(g/kg)	备注
01.01.03	调制乳	3.0	120
01.05	稀奶油(淡奶油)及其类似品	10.0	
02.01	基本不含水的脂肪和油	10.0	
02.02	水油状脂肪乳化制品	10.0	
02.03	02.02 类以外的脂肪乳化制品,包括混合的和(或)调味的脂肪乳化制品	10.0	
03.0	冷冻饮品(03.04 食用冰除外)	1.5	
04.01.01.02	经表面处理的鲜水果	1.5	
04.01.02.05	果酱	5.0	
05.0	可可制品、巧克力和巧克力制 品(包括代可可脂巧克力及制 品)以及糖果	10.0	
06.03.01.02	专用小麦粉(如自发粉、饺子 粉)	5.0	

用于乳化天然色素,最大使用量为10.0g/kg。

## 使用注意事项:

使用时,先将蔗糖脂肪酸酯以少量水(或油等)混合、湿润,再加入所需的水(油等),并适当加热,使蔗糖酯充分溶解与分散。

## 山梨醇酐脂肪酸酯(司盘)类

O CH2000R HO CH

- 商品名: Span (司盘)
- 由于脂肪酸不同,可得到一系列不同的脂肪酸酯产品,其HLB值和性状也不同
- Span20、40、60、80等: 单月桂酸酯(20), 单棕榈酸酯(40), 单硬脂酸酯(60), 单油酸酯(80)
- 黄一黄褐色油状液体或蜡状固体,有特异臭,HLB 值4.3-8.6,可形成W/O型乳浊液。
- LD<sub>50</sub> 大鼠>10g/kg ADI 0-25mg/kg

## 山梨醇酐脂肪酸酯特性比较

名称	HLB 值	产品性能
山梨醇酐单月桂酸酯(司盘20)	8.6	淡褐色油状
山梨醇酐单软脂酸酯(司盘40)	6. 7	淡褐色蜡状
山梨醇酐单硬脂酸酯(司盘60)	4.7	淡黄色蜡状
山梨醇酐三硬脂酸酯(司盘65)	2. 1	淡黄色蜡状
山梨醇酐单油酸酯 (司盘80)	4. 3	黄褐色油状
山梨醇酐三油酸酯 (司盘85)	1.8	淡黄色蜡状

- 可用于冰淇淋、面包、巧克力等产品
- 冰淇淋可增大容积: 0.2-0.3%
- 面包、糕点作起酥油的乳化剂。还可防止淀粉老化: 0.5%
- 巧克力: 防止返霜

#### 聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯(吐温)类

- ●商品名:吐温(Tween)
- 由Span在碱性催化剂存在下和环氧乙烷加成 而得到的一种产物。
- 也有20、40、60、80等一系列产品,但
  Tween的HLB值大于Span(14.9~16.9)。呈 亲水性的O/W型乳化剂
- 一般为浅米色至淡黄,具有良好的热稳定性 和在水中的被水解稳定性。

- 作为乳化剂、稳定剂和分散剂用于面包、蛋糕、 冰淇淋、起酥油、乳化香精等。
- Tween 60: 面包 2.5g/kg, 乳化香精 1.5g/kg
- Tween 80: 雪糕、冰淇淋 1.0g/kg, 牛乳: 1.5g/kg
- ADI: 0-25mg/kg 安全性高

## HLB值与不同乳化剂的混合比

HLB值	乳化剂	HLB值	乳化 <mark>剂</mark>
2	8%司盘80+92%司盘85	10	46%司盘80+54%吐温80
4	88%司盘80+12%司盘85	14	28%司盘80+72%吐温80
6	83%司盘80+17%吐温80	16	60%司盘20+40%吐温80
8	65%司盘80+35%吐温80	18	100%吐温20

### 筛选的理论依据

》 乳化剂在被乳化物中易于溶解,乳化效果好。

若乳化剂使内相液粒带有同种电荷,互相排斥,乳化效果好。

使用方便,来源广泛,成本低廉。