

文章编号 :1009 - 038X(2000)02 - 0116 - 06

油/水型乳状液中的油相结晶^①

麻建国¹, E. Dickinson², M. J. W. Povey²

(1. 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036; 2. 利兹大学食品科学系, 英国 LS2 9JT)

摘 要:报道了油相在高度分散状态下的结晶特性. 应用超声波检测技术分别研究了降温 and 升温过程中体积分数为 20% 的 O/W 型乳状液中油相(正十六烷)粒子(平均直径 $d_{32} = 0.36 \pm 0.02 \mu\text{m}$)内部晶体的形成和熔化、在结晶点的晶体生长情况以及在高于结晶温度的情况下结晶粒子对未结晶粒子的诱导结晶等. 结果表明, 与体相结晶相比, 分散相的结晶需要更深的过冷程度(数值取决于乳化剂类型和粒子大小); 在结晶温度下, 粒子内晶体的成核和生长过程与粒子间的相互作用关系不大. 油相成分相同时, 结晶了的粒子会诱使未结晶的粒子发生固化. 在乳状液体系中, 完全液态的粒子的成核被认为是一种均相成核, 而液固态粒子共存的体系的结晶有可能遵循一种异相成核机理.

关键词: 结晶; 分散相; 乳状液; 超声波

中图分类号: O792 **文献标识码:** A

Crystallization in Droplets of O/W Emulsions

MA Jian-guo¹, E. Dickinson², M. J. W. Povey²

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. Department of Food Science, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK)

Abstract: The crystallization behavior of the oil droplets in 20 vol % n-hexadecane-in-water emulsions containing xanthan has been monitored with the ultrasonic device. The emulsions with various xanthan concentrations underwent cooling and heating cycle over the range of 0~25 °C, and the crystallization was observed at about 3 °C which is about 15 °C lower than that in bulk system. The solidification of the samples at 3 °C revealed that the kinetics of the process was independent of the interaction of the droplets, and the nucleation was interpreted in terms of the mechanism of homogeneity in this case. The crystallization of the droplets at 6 °C was induced by the presence of solid droplets and it was found that the kinetics was to some extent dependent upon the rheology of the system. The result suggested that the process was initiated by the crystals, protruding from solid droplets, penetrating into liquid droplets and acting as nucleation sites for the crystallization.

Key words: crystallization; dispersed phase; emulsion; ultrasonics

油/水型乳状液是食品和化妆品行业常见的体系, 这类乳状液的分散相呈液态还是固态直接影响

到体系的性质. 在食品乳状液中, 油相大多数是以甘三酯为主要成分的混合酯类, 它们在相当广泛的

① 收稿日期: 1999-10-10; 修订日期: 2000-02-21

作者简介: 麻建国(1956年8月生), 男(苗族), 贵州松桃人, 英国博士, 副教授.

产品加工和商品储藏温度范围内呈结晶或半结晶状态,由此赋予产品以特定的质地、口感和外观,因而也对产品稳定性、品质、以及其它小分子组分的分配和反应性产生影响。因为油相的结晶对油/水型乳状液类食品有着重要的影响,因而有必要深入了解体系的结晶性质。本研究利用超声波检测技术^[1]研究油/水型乳状液模拟体系的分散相的结晶和融化。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

Tween 20 分析纯,购自 Sigma 公司;正十六烷(*n*-hexadecane) 分析纯,购自 Sigma 公司;黄原胶(kelzan xanthan'S F850414) 由 Kelco 公司提供;所有样品均用双蒸水配制。

1.2 仪器

Anton Paar DMA 40 数字密度仪 Paar Scientific 公司制;MasterSizer S2.01 粒度测定仪 Malvern Instruments 公司制;脉冲式超声波速度扫描装置 频率 1.19 MHz,英国利兹大学食品科学系自制;Shields Model S-500 高压均质器 Foss Electric 公司制。

1.3 实验方法

1.3.1 样品配制 室温下搅拌 24 h 制得黄原胶溶液并在室温下静置 14 h 待用。Tween 20 水溶液与正十六烷用混合器混合 15 s 后均质制得体积分数为 40% 的 O/W 乳状液,样品油珠的体积/表面平均直径 d_{32} 为 $(0.36 \pm 0.02) \mu\text{m}$ 。实验开始前,用连续相(水或黄原胶溶液)把制得的乳状液稀释成体积分数为 20% 的油相和质量分数为 2% 的 Tween 20 的样品。

1.3.2 油相的相变点 装有样品的样品杯盖好后置入恒温水浴(控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)中,调节水浴温度从 30°C 逐渐下降到 0°C ,维持 15 h 后再逐渐升至 30°C 。在水浴温度到达指定点后,保持样品恒温 30 min,测取通过样品的超声波速度,然后再降至另一指定温度,重复操作,读取这一温度时的超声波速度,以超声波速度随温度的变化来判断油相的结晶和融化。

1.3.3 结晶点的油相固化情况 将样品置入 3°C 下的恒温水浴中,于指定的时间间隔测定通过样品的超声波速度,结晶过程用超声波速度随时间的变化来描述。

1.3.4 固态粒子对液态粒子结晶的影响 部分乳状液样品置入 1°C 的恒温水浴并保持 15 h,所得样

品的油相已完全固化。调节水浴温度至 4°C 或 6°C ,并放入未经冷却的另一部分乳状液样品。待样品温度平衡后,快速混合同样质量的两种乳状液,即制得结晶态和液态的粒子各占一半的混合乳状液,置于水浴中。另外,部分完全固态和完全液态油滴的乳状液样品也分别同时保留在水浴中。在恒定的温度下观察超声波速度随时间的变化情况,超声波速度可以根据超声波散射理论与体系中固态油相占总油相的体积分数相关联:

$$\varphi = (1/v^2 - 1/v_1^2) / (1/v_s^2 - 1/v_1^2)$$

式中, φ 为固态油相的体积分数; v 为通过样品的超声波速度; v_s 为通过完全固态油相粒子的乳状液的超声波速度; v_1 为通过完全液态油相粒子的乳状液的超声波速度。

2 结果与讨论

根据声波在固态介质中的传输速率大于在液态介质中的情况,通过对超声波速度的测定来对油相结晶进行定性或通过散射理论的 Urick 公式转换进行定量分析。实验中使用的高频低能量超声波不会对样品产生任何永久性的物理干扰,因而体系的结晶和融化只反映了物质本身的相变性质。

2.1 不同介质中温度对超声波速度的影响

在变化的温度下检测通过样品的超声波速度,确定不同的传播介质中温度对超声波速度的影响。图 1 为在 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 的温度范围内超声波通过纯油相和质量分数为 1% 的 Tween 20 水溶液的速度 v 随温度 t 的变化情况。

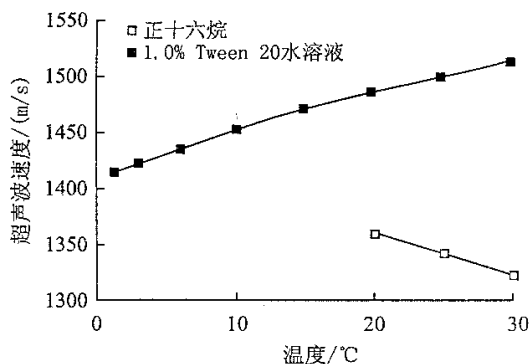


图1 不同温度下超声波通过纯油相和 1% Tween 20 水溶液的速度

Fig.1 Temperature dependence of the ultrasound velocity passing through the bulk phases

在不同的传播介质中,温度对超声波速度的影响不同。在正十六烷溶液中,随着温度的降低,超声波速度反而升高(变化速率 $dv/dt < 0$)。当温度低于

18 ℃ 时,物质由于结晶而产生较多界面,且由于散射以及其它因素^[2],超声波信号衰减严重而无法检测.在水溶液中,随着温度的下降,超声波速度降低($dv/dt > 0$).介质未发生相变时,曲线是平滑和连续的.

2.2 乳状液油相的相变点

图 2 为样品中添加了不同质量分数的黄原胶后,乳状液样品从 25 ℃ 冷却到 0 ℃,然后再升温至 25 ℃ 的过程中超声波速度的变化.

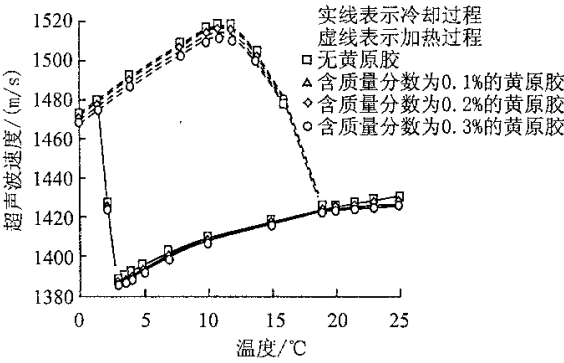


图 2 含不同质量分数的黄原胶的正十六烷/水乳状液中超声波速度随温度的变化关系

Fig.2 The temperature dependent velocity profiles of 20 vol. % hexadecane - in - water emulsions containing xanthan (Solid line denotes cooling course and broken line represents heating course)

可见,在冷却过程中,当温度从 25 ℃ 降到大约 3 ℃ 时,无论是否存在黄原胶,所有样品的超声波速度均显示了同样缓慢下降的趋势,然后突然上升,直到温度降至 2 ℃ 左右时,再随着温度的下降缓慢下降.低于 3 ℃ 时超声波速度的下降,可能是由于乳状液的主要组成是水溶液(体积分数为 80%),整个体系显示了正的 dv/dt 变化趋势.当从 3 ℃ 降到 2 ℃ 时,几乎所有样品的超声波速度均突增了大约 80 m/s.根据密度测定的结果,证明是油相的液滴发生结晶^[3].对结晶相正十六烷,超声波传播的速度大约是 2 200 m/s,而在 20 ℃ 时液态的正十六烷则为 1 358 m/s^[4],所以从液态相变为固态时,超声波速度会骤然增加.当温度从 2 ℃ 继续下降到 0 ℃ 时,超声波速度也继续下降,说明油相结晶已经完成,水相正的 dv/dt 再次控制了体系的 dv/dt 变化趋势.

在加热过程中,当温度从 0 ℃ 升至 12 ℃ 时,超声波速度缓慢上升,曲线呈连续的平滑状,这说明体系没有发生相变,水溶液的正的 dv/dt 控制着整个体系的 dv/dt 的变化趋势.从 12 ℃ 升至 14 ℃ 时,所有样品的超声波速度开始慢慢下降,这表明固

态的油相粒子开始融化,液态的正十六烷的较低的超声波速度开始影响体系的 dv/dt 的变化趋势.再升温到 19 ℃ 的过程中,超声波速度下降得非常快,直到与当初的降温曲线重合,这表明油相已完全液化,恢复到结晶前的物理状态.在这以后的升温过程,声波速度的变化曲线已与最初的降温曲线重合,说明体系中的组分恢复到了降温前的物理状态.

连续相中溶有黄原胶会影响体系的流变性.在本研究选择的温度范围内,黄原胶的质量分数越高,体系黏度越大^[5].因此,油滴由于布朗运动导致的相互碰撞会因体系黏度的增加而减少.实验中体系的结晶和融化与黄原胶的存在几乎没有关系,说明油滴的结晶和融化与其它油滴的存在没有什么关系,而只是温度变化的结果.另外,考虑到油相的结晶点与乳状液油滴的结晶点相差近 15 ℃,而且乳状液固化的速度如此之快,因而可以认为乳状液体系的分散相结晶是由均相成核开始的.众所周知,结晶过程中的成核有均相和异相两种可能.均相成核是在极度过冷或过饱和状态下,由于结晶分子的热运动使得局部分子的密度出现随机波动,这时多个分子可能簇集成团而转为固态.若是体系能克服由于这个晶簇的产生而带来的自由能增加,则晶簇就可以继续长大成为晶粒;异相成核则是由于固体杂质微粒的存在以及结晶容器表面的粗糙部位提供了结晶分子簇集的中心点.显然,异相成核所需克服的能垒要低于均相成核的情况.换言之,采用过冷的方法驱动结晶,均相成核需要更强烈的过冷程度.另外,工业规模上油的体相结晶,免不了有或多或少的杂质存在,所以在很多情况下异相成核是可能的.而在高度分散的乳状液微粒中,少数可能存在的杂质在每一个粒子中出现的几率都非常低,而且由于粒子表面包裹着乳化剂的吸附膜以及连续相的存在,油分子直接与容器表面接触的可能性很小.因此,由于杂质导致的异相成核不太可能,只能是均相成核.在这种情况下,影响晶核形成的因素可用公式(1)描述^[6]:

$$I = A \exp \{ \alpha \sigma^3 T_0^2 [\lambda^2 (T_0 - T)^2 \kappa T] \} \quad (1)$$

式中 $A = N(\kappa T/h) \exp [- \Delta F_A / (\kappa T)]$; I 是在温度 T 下,单位时间里含有 N 个结晶分子的溶液中形成的晶核数; ΔF_A 是自由能; σ 是晶核与母液的界面张力; T_0 是晶体熔化的绝对温度; λ 是单位体积晶体的熔融热; α 是取决于晶核形状的几何因子; κ 和 h 分别是 Boltzmann 常数和 Planck 常数.可以看出,处于粒子表面的乳化剂分子对油分

子在成核时的分子定向是有影响的. 已有实验证明^[7] 乳化状态的甘油酯类的成核速度在一定程度上决定于乳化剂分子结构是否与结晶分子的结构相似. 不过, 对于一个给定油相和乳化剂的体系, 均相成核是单个粒子的自身行为, 其速度取决于粒子的大小(反映在变数 N 上)和过冷程度($T_0 - T$). 实验中作者控制了粒子的大小, 成核过程就主要由过冷程度控制了.

2.3 结晶点的结晶过程

本研究所用乳状液油滴的结晶约在 3 ℃ 时发生. 如果结晶是均相成核, 则在此温度下起晶的速度非常快, 所观察到的结晶过程实际上是晶体的生长过程. 图 3 为 3 ℃ 时溶有不同质量分数的黄原胶的样品的超声波速度随时间的变化情况.

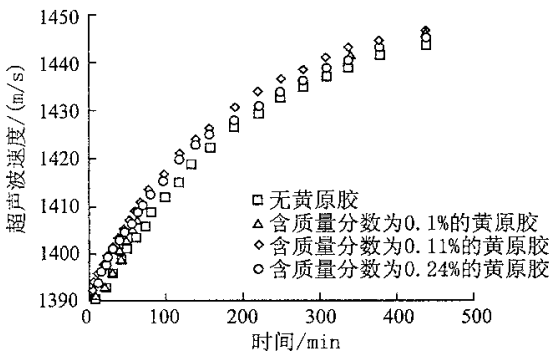


图 3 含不同质量分数的黄原胶的乳状液在 3.0 ℃ 时超声波速度随时间的变化关系
Fig.3 Crystallisation of 20 vol. % hexadecane - in - water emulsions containing xanthan at 3 ℃

可见, 在前 8 个小时, 无论是否存在黄原胶, 超声波的速度曲线基本上是相似的. 随着时间的增加, 超声波速度先快后缓地增加. 从数值上看, 黄原胶的存在对声波速度产生一些波动, 但考虑到测量误差, 这种波动似乎不能归结为黄原胶的影响. 因此, 在结晶点时, 晶体的生长与油滴间的相互作用无关而只受温度的影响. 这种结果从另一方面佐证了均相成核的假设.

2.4 固态粒子导致的结晶

从图 2 可知, 液态油滴在 3 ℃ 以上时不会发生结晶, 固态油滴在低于 12 ℃ 时也不致融化. 分别选择 4 ℃ 和 6 ℃ 两个贮藏样品的温度, 用超声波检测, 发现在这两个温度下, 两种单一物理状态油相的样品均未发生相转变. 由此可以确认, 在所选择的条件下, 质量比为 1:1 的液、固态油滴混合乳状液中, 液态粒子的结晶则应归结为固态粒子的影响. 图 4、5 分别表示含不同质量分数的黄原胶的混合状态乳状液在 4 ℃ 和 6 ℃ 时的结晶情况.

图 4 表明, 在贮藏 24 h 后, 所有的样品均开始缓慢结晶. 不含有黄原胶的样品, 其超声波速度随着时间增加而稳定增长, 到大约 250 h 时, 体系中油相的固态物的质量分数约为 88%. 在随后的贮藏过程中, 固态物的质量分数的增加逐渐减慢. 330 h 后, 体系中只剩下约 9% 的油相为液态, 这很可能是一些粒径非常小的油微滴. 含有质量分数为 0.25% 的黄原胶的体系在贮存 250 h 的过程中, 油相中固态物的质量分数逐步上升, 但上升速度在开始的 200 h 内比没有黄原胶的样品慢, 其后这种上升速度减缓, 而且固态物的质量分数也只为 85%, 即使再经过 100 h 的贮存, 固态物的质量分数也只增加到 87%. 含 0.15% 黄原胶(质量分数)的体系的固态物的质量分数的增加情况与没有黄原胶的样品相似, 但在贮藏 150 h 后超过了后者. 实验结束时, 体系中总的固态物的质量分数达到了 95%. 固态物的质量分数的增长在含有 0.1% 黄原胶的体系中最明显, 而且结晶程度在所有样品中也是最大的. 贮存 3 d 后, 该样品的结晶速度超过了其它样品, 但 180 h 后, 含 0.15% 黄原胶的样品的结晶速度追上了它, 两个样品最终的固态物的质量分数均达到了 95%.

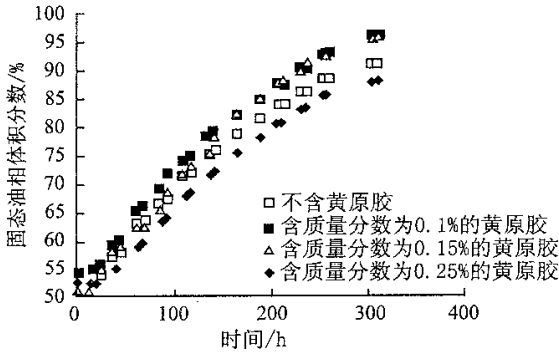


图 4 正十六烷/水乳状液在 4 ℃ 时固态物体积分数随时间的变化关系
Fig.4 Crystallisation of 20 vol. % hexadecane - in - water emulsions(solid + liquid droplets mixture) containing xanthan at 4 ℃

贮藏温度为 6 ℃ 时的结晶情况示于图 5 和表 1. 这组样品中的黄原胶的质量分数调整为 0, 0.1% 和 0.3%. 可见, 黄原胶的存在在某种程度上能影响液固态油相混合体系的结晶动力学. 在最初的 100 h 内, 3 种样品的固态物的质量分数的增长速率基本一样. 超过这段时间, 含 0.3% 黄原胶的样品的增长速率略低于其它两个样品. 相对来说, 含 0.1% 黄原胶的样品在贮存 200 h 后, 固态物的质量分数的增长稍快于另外两个样品, 为 81%, 没有黄原胶

的样品在同样时间里其固态物的质量分数为 80 % , 而含 0.3 % 黄原胶的样品其固态物的质量分数为 79 % . 贮存 620 h 时 , 大约 99 % 的油相在含 0.1 % 黄原胶的样品里以固态存在 , 没有黄原胶的样品中则为 99.5 % , 含 0.3 % 黄原胶的样品则为 97 % .

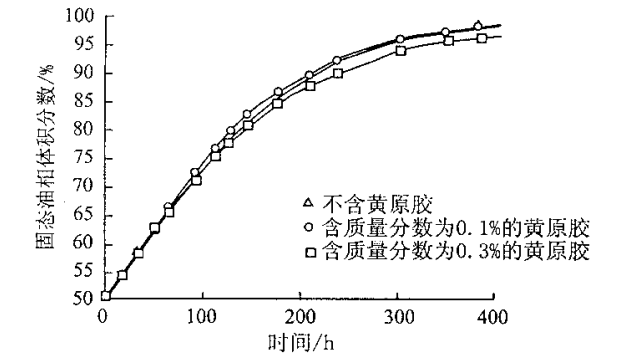


图 5 正十六烷/水乳状液在 6 °C 时
固态体积分数随时间的变化关系

Fig.5 Crystallisation of 20 vol. % hexadecane-in-water emulsions(solid-liquid droplets mixture) containing xanthan at 6 °C

表 1 含有不同质量分数的黄原胶的乳状液在 6 °C 时
固态油相的体积分数随时间的变化
Tab.1 Solid volume fractions of the emulsions containing xanthan during crystallisation at 6 °C

黄原胶质量 分数/%	时间/h				
	100	200	300	400	600
0	0.66	0.80	0.89	0.94	0.99
0.1	0.66	0.81	0.90	0.95	0.995
0.3	0.65	0.79	0.87	0.92	0.97

可以看到 , 由于固态粒子的存在 , 液态粒子在高于结晶点的温度下也会发生结晶 , 这时结晶的机理只能是异相成核 . 由于实验中采用的固态粒子是在极低的温度下通过均相成核制得的 , 所有粒子的内部事实上是由各种形状的微小晶粒组成 . 这很可能是在粒子间的相互碰撞中 , 固态粒子的一些伸在吸附膜外的针状晶体刺入到液态粒子的内部形成的 . 如果此时这两个相互作用的粒子并不立即分开 , 则刺入液态粒子的晶体(成分完全相同) 有可能充当晶核 , 从而诱发了液态粒子在高于结晶点的过冷状态下的结晶 . 如果该假设成立 , 则其结晶动力学有可能受影响这种碰撞的因素控制 . 作者曾研究了乳化剂吸附膜厚度对结晶的影响 , 发现^[8]吸附膜越厚 , 结晶速度越低 . 这种情况也说明吸附膜的厚度影响了固态粒子的晶体刺入液态粒子的效率 . 另

外 , 胶体粒子的碰撞频率还受到介质粘度的影响 . 粒子之间的相互碰撞随着黄原胶质量分数的增加而越来越困难 . 正是这种原因造成了上述样品的结晶情况出现一定程度的差别 . 如果这种结晶可用一级动力学方程描述 , 则这种差别可以从表 2、3 所列的反应速度常数看出 .

表 2 4 °C 时结晶过程的速度常数 K
Tab.2 Rate constants of solid-induced crystallisation in the emulsion containing various xanthan concentrations at 4 °C

样 品	K/s^{-1}
没有黄原胶	1.71×10^{-6}
含质量分数 0.1 % 黄原胶	2.12×10^{-6}
含质量分数 0.15 % 黄原胶	2.15×10^{-6}
含质量分数 0.25 % 黄原胶	1.53×10^{-6}

表 3 6 °C 时结晶过程的速度常数 K
Tab.3 Rate constants of solid-induced crystallisation in the emulsion containing various xanthan concentrations at 6 °C

样 品	K/s^{-1}
没有黄原胶	1.86×10^{-6}
含质量分数 0.1 % 黄原胶	1.94×10^{-6}
含质量分数 0.3 % 黄原胶	1.78×10^{-6}

尽管不是非常明显 , 但动力学速度的差别的确存在 . 表 2 中含黄原胶 0.1 % 和 0.15 % 的两个样品 , 后者的粘度要大过前者^[5] , 但后者的速度常数反而更大 , 这可能是因为体系发生分层的缘故 . 相对于 0.1 % 的黄原胶来说 , 0.15 % 的黄原胶可引起体系更为严重的分层^[9] , 此时粒子之间的距离大大缩短 , 粒子碰撞的几率也大大增加 , 故结晶速度增大 . 当然 , 与吸附膜厚度的影响相比 , 吸附膜厚度的效果更为明显 . 说明在影响结晶的过程中 , 关键是看晶体是否易于刺透吸附膜而进入液态粒子内部 .

总之 , 在固、液态油滴共存时 , 液态油滴在高于结晶点的温度下会被诱发结晶 , 而且结晶速度在一定程度上与体系的流变学性质有关 , 这可能是一种类似于催化杂质所引起的异相成核导致的结晶现象 . 乳状液形式的食品有很多都是包含固、液两态的油相粒子 , 所以在运输和贮藏过程中应该考虑到这种影响 .

3 结 论

通过对乳状液分散相在不同情况下的结晶现象研究 , 发现其结晶习性不同于体相结晶 , 这主要反映在 :

1) 纯液态的分散相在通常的固点温度不会固化, 结晶只能在极度过冷的情况下才能发生. 晶体的融化可以在通常的熔点温度以下开始, 而且在到达熔点时已完全转为液态. 上述性质与分散相粒子的相互作用无关, 但与乳化剂类型和粒子大小有关. 完全是液态的体系结晶, 其晶核的形成可能是

均相成核.

2) 固态粒子的存在会引起液态粒子在比较广泛的温度范围内结晶, 而且这种结晶在一定程度上受体系流变学性质的影响. 这种体系的结晶, 其晶核的形成可能是一种异相成核.

参考文献

[1] 麻建国, 周建军. 超声波技术在食品检测中的应用[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(5): 52~58

[2] GORBUNOV M A, KOSHKIN N I, SHELOPUT D V. Acoustical properties of molecular crystals near the melting point[J]. Soviet Physics, 1966, 12(1): 20~24

[3] Dickinson E. Ultrasonic monitoring of crystallization in an O/W emulsior[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86(7): 1147~1148

[4] ALLEGRA J R, HAWLEY S A. Attenuation of sound in suspensions and emulsions[J]. J Acoust Soc Am, 1972, 51: 1545~1564

[5] 麻建国, DICKINSON E, POVEY M J W. 黄原胶体系的流变性及其对糖和盐对体系的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 1998, 17(1): 1~7

[6] TURNBULL D. Formation of crystal nuclei in liquid metals[J]. J Appl Phys, 1950, 21: 1022~1028

[7] SKODA W, VAN DEN TEMPEL M. Crystallization of emulsified triglycerides[J]. J Colloid Sci, 1963, 18: 568~584

[8] MCCLEMENTS D J. Effect of emulsifier type on the crystallization kinetics of O/W emulsions containing a mixture of solid and liquid droplet[J]. J Colloid Interface Sci, 1993, 160: 293~297

[9] 麻建国, DICKINSON E, POVEY M J W. 黄原胶对 O/W 乳状液稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(1): 26~33

(责任编辑 : 李春丽)